

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou**



**Faculté des Sciences biologiques et des Sciences Agronomiques**  
**Département des Sciences Agronomiques**

## **Mémoire de fin de cycle**

**En vue de l'obtention du diplôme de Master en Sciences Alimentaires**  
**Spécialité : Agro-alimentaire et Contrôle de Qualité**

**Etude de la stabilité thermo-oxydative des  
huiles raffinées de tournesol et de soja à l'aide  
de l'appareil Rancimat**

Réalisé par :

**M<sup>elle</sup> BIREM Kenza**

**M<sup>elle</sup> SI HAMDI Hinda**

Membres de Jury :

**Présidente : Dr. ALLANET.**

**MCB**

**UMMTO.**

**Promoteur : Dr. SADOUDI R.**

**MCA**

**UMMTO.**

**Examineur: Dr. BENGANAM.**

**MCB**

**UMMTO.**

**Promotion : 2021/2022**

*« J'ai appris que la voie du progrès n'était ni rapide ni facile. »*

*Maria Sklodowska Curie*

# **REMERCIEMENT**

*Nous Remercions avant tout le Grand Dieu, qui nous a fait parcourir nos chemins avec des pas stables et avec beaucoup de patience*

*Nous remercions notre promoteur, Dr SADOUDI Rabah, pour avoir assuré notre encadrement, pour le temps qu'il nous a consacré, pour ses conseils et sa disponibilité.*

*Nous tenons à remercier les membres de jury d'avoir acceptés d'examiner notre travail :*

*- Dr ALLANE. T maitre de conférences de classe B à l'UMMTO.*

*- Dr BEGANA.M maitre de conférences de classe B à l'UMMTO.*

*Nous tenons à exprimer ici nos plus vifs remerciements et notre profonde reconnaissance à Mr LAICHI.Y, ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans son aide.*

*Nos remerciements s'adressent également à Mme BOUKHARATA et à tout le personnel du CRAPC de Tipaza.*

*Nous remercions le personnel du laboratoire de recherche et développement de la spa CEVITAL, pour leur accueil et leur aide.*

*Une pensée particulière à tous les enseignants qui ont contribué à assuré notre formation au sein de l'université.*

*Enfin, nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À la mémoire de mon frère Sofiane et mon oncle Arezki j'espère qu'ils seront fiers de moi  
là ou ils sont*

*À mon cher père qui m'à été un modèle de conduite et un exemple de rigourosité qu'il  
trouve ici ma profonde gratitude pour les sacrifices consentis et la confiance qu'il m'a  
donné*

*À ma précieuse grand-mère Fatma, les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon  
amour à son égard*

*À ma chère mère que dieu la garde pour nous*

*À mes chères sœurs Hayet et Sonia à qui je dois le mérite d'en arriver là*

*À mon adorable et unique frère Samy*

*À mon neveu Isaac Anis que j'aime tant*

*À mes beaux frères Mehdi et Mouloud*

*À celui qui m'a toujours soutenu et encouragé à aller de l'avant Rabah*

*À mes amies qui ont accompagnées mon aventure universitaire Meriem, Jiji et Amel et a  
toute la promo AACQ*

*À toutes les personnes qui ont été là pour moi un jour*

**HINDA**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à mes parents*

*AHCENE et KARIMA.*

*À mes amis qui m'ont toujours encouragé.*

*À ma binôme HINDA et sa famille,*

*À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous  
dis merci.*

***KENZA***

# SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## *Synthèse Bibliographique*

### **Chapitre I : Généralités sur les corps gras**

I.1.Définition .....	3
I.2.Composition .....	3
I.3. Classification .....	9
I.4. Propriétés des corps gras .....	10

### **Chapitre II : Les huiles Végétales**

II.1. Définition .....	15
II.2. Classification .....	15
II-3. Huile de tournesol .....	16
II.3.1.Description de la plante et de la graine de tournesol .....	16
II.3.2.Définition de l'huile de tournesol .....	16
II.3.3.Composition de l'huile de tournesol.....	17
II.3.4.Caractéristiques physico-chimiques .....	18
II.4.Huile de soja .....	19

II.4.1. Description de la plante et de la graine de soja .....	19
II.4.2. Définition de l'huile de soja .....	19
II.4.3. Composition de l'huile de soja .....	19
II.4.4. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja.....	21

### **Chapitre III : Technologie de fabrication des huiles**

III.1. Trituration des graines oléagineuses .....	22
III.1.1. Nettoyage et préparation des grains .....	22
III.2. Extraction de l'huile .....	22
III.3. Raffinage des huiles végétales .....	24
III.4. Effet du raffinage sur la qualité et la stabilité de l'huile .....	19
III.5. Conditionnement .....	31

### **Chapitre IV : Altération des huiles végétales**

IV.1. Types d'altération .....	32
IV.1.1. Altération biologique .....	32
IV.1.2. Altération chimique .....	32
IV.1.3. Altération thermo-oxydative .....	36

### ***Partie Expérimentale***

#### **Matériel et méthodes**

I. Objectif de l'étude .....	38
II. Conduite expérimentale.....	38

II.1. Echantillonnage .....	38
II.2. Détermination de la composition en acides gras .....	38
II.2.1.Principe .....	39
II.2.2.Mode opératoire.....	39
II.2.2.1. Transformation des acides gras en esters méthyliques .....	40
II.2.2.2. Chromatographie des esters méthyliques .....	40
II.3.Test d'oxydabilité accéléré ou test de Rancimat .....	41
II.3.1.Principe .....	42
II.3.2. Mode opératoire .....	43

## **Résultats et discussion**

I.1. Composition en acides gras des huiles.....	45
I.2.Test d'oxydation accéléré .....	49

<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>53</b>
--	-----------

Références bibliographiques.

Annexes.

Résumé

# LISTE DES ABREVIATIONS

**AG:** Acides gras ;

**AGI :** Acide gras insaturés ;

**AGL :** Acides gras libre ;

**AGMI :** Acides gras mono-insaturés ;

**AGPI :** Acides gras poly-insaturés ;

**AGS :** Acides gras saturés ;

**C.O.G.B:** Complexe corps gras Bejaïa.

**CG :** Corps gras ;

**CPG :** chromatographie en phase gazeuse

**Ech :** Echantillon

**FID :** Ionisation de flamme.

**I :** Initiateur ;

**ISO :** International Standards Organization.

**ITERG :** Institut européenne des corps gras.

**PI :** Période d'induction.

**R° :** Radical libre ;

**RH° :** Lipide insaturé ;

**ROO° :** Radical proxy ;

**ROOH :** Hydroperoxydes ;

**SPA :** Société par action.

**T.I.R :** temps d'induction au test Rancimat

**TAG:** Triacylglycérol ;

**TG:** Triglycéride ;

# LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
<b>01</b>	Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés.	<b>4</b>
<b>02</b>	Structure des triglycérides	<b>5</b>
<b>03</b>	Formation de triacylglycérols	<b>5</b>
<b>04</b>	Les principaux phospholipides naturels	<b>7</b>
<b>05</b>	Structure de la vitamine A	<b>8</b>
<b>06</b>	Structure de la vitamine E	<b>8</b>
<b>07</b>	Réaction de saponification	<b>13</b>
<b>08</b>	Isomères <i>cis</i> et <i>trans</i>	<b>13</b>
<b>09</b>	Réaction d'addition d'iode	<b>14</b>
<b>10</b>	Photographies du tournesol	<b>16</b>
<b>11</b>	Photographies du soja	<b>19</b>
<b>12</b>	Schéma du procédé d'extraction de l'huile des graines de tournesol	<b>23</b>
<b>13</b>	Réaction de neutralisation	<b>25</b>
<b>14</b>	Diagramme de raffinage chimique	<b>28</b>
<b>15</b>	Diagramme générale de raffinage des huiles	<b>30</b>
<b>16</b>	Schématisation de la cinétique d'oxydation des AGI	<b>34</b>
<b>17</b>	Schéma des réactions des lipides	<b>35</b>
<b>18</b>	Vitesse d'oxydation et activité de l'eau	<b>36</b>
<b>19</b>	Schémas général du chromatographe en phase gazeuse	<b>39</b>
<b>20</b>	Appareil Rancimat «743 Rancimat Metrohm».	<b>42</b>
<b>21</b>	Schémas de la technique Rancimat et de l'implication du flux d'air dans l'entraînement des molécules volatiles vers les récipients de mesure de conductivité	<b>43</b>
<b>22</b>	Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de l'huile la Belle (100%soja).	<b>50</b>
<b>23</b>	Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de l'huile Fleuriel (tournesol 100%)	<b>50</b>

# LISTE DES TABLEAUX

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I</b>	Classification des corps gras	<b>9</b>
<b>II</b>	Point de fusion de quelques AG	<b>11</b>
<b>III</b>	Point d'ébullition de certains AG	<b>11</b>
<b>IV</b>	Composition en acides gras de l'huile de tournesol (%AG totaux)	<b>17</b>
<b>V</b>	Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol	<b>18</b>
<b>VI</b>	Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol	<b>18</b>
<b>VII</b>	Composition en acides gras de l'huile de soja (% des AG totaux)	<b>20</b>
<b>VIII</b>	Composition en insaponifiable de l'huile de soja	<b>21</b>
<b>IX</b>	Principales constantes physicochimiques de l'huile de soja	<b>21</b>
<b>X</b>	Représentation de la différence entre les diagrammes de raffinage chimique à chaud et à froid	<b>27</b>
<b>XI</b>	Présentation des huiles étudiées	<b>38</b>
<b>XII</b>	Conditions opératoires pour les esters méthyliques	<b>40</b>
<b>XIII</b>	Compositions en acides gras des huiles étudiées (% des Ag totaux)	<b>45</b>
<b>XIV</b>	Temps d'induction au Rancimat pour les huiles fraîches analysées.	<b>51</b>

# Introduction

---

### Introduction

Parmi les huiles végétales extraites des graines oléagineuses, on cite les huiles de soja et de tournesol. Elles sont utilisées essentiellement dans l'alimentation humaine comme huile de table ou pour la fabrication de la margarine (*COSSUT et al. 2002; KARTIKA, 2005*). La différence entre ces huiles réside dans la nature et la teneur des acides gras (AG) qui les composent ; certains d'entre eux, dits polyinsaturés sont « essentiels » à notre organisme qui ne peut les synthétiser (*FRENOT ET VIERLING, 2001*).

Les huiles et graisses végétales jouent un rôle majeur dans l'alimentation de l'Homme ; elles sont consommées directement sous forme d'huile raffinée ou vierge, ou indirectement *via* de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire. La sécurité alimentaire et les aspects nutritionnels sont au centre des préoccupations sociétales actuelles (*CHEKROUN, 2013*).

A cet effet, les technologies d'obtention, à partir de graines de bonne qualité, et de transformation des huiles se doivent de garantir parfaitement la qualité totale de l'huile produite répondant à des spécifications très complètes. Ainsi, ces technologies ont été perfectionnées pour répondre à cette problématique et intégrer les contraintes actuelles de l'industrie de rentabilité et aussi de respect de l'environnement. (*PAGES-XATART-PARES, 2008*).

L'altération des huiles alimentaires constitue un problème majeur en industrie des corps gras (CG). En effet, il est évident que l'oxydation des huiles conduit en général à des conséquences indésirables en portant préjudice aux qualités organoleptiques, nutritionnelles et dans des conditions extrêmes, des substances toxiques peuvent se former. Ces altérations peuvent causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique

La stabilité oxydative des huiles dépendra en particulier de leur teneur et de leur composition en acides gras insaturés (AGI). Ainsi, les huiles les plus insaturées seront les moins stables à l'oxydation. Cette stabilité sera également dépendante de la teneur en tocophérols dans l'huile (dont vitamine E), susceptibles d'exercer une action protectrice anti-oxydante (*FRANKEL 2007; GRAILLE 2003*).

L'objectif de cette étude consiste à déterminer et comparer la stabilité thermo-oxydative d'une huile raffinée 100% tournesol de marque «Fleurial » et d'une huile raffinée 100% soja de marque « LaBelle » en utilisant un appareil Rancimat. Ces deux huiles sont largement utilisées en cuisson et friture notamment.

La stabilité thermo oxydative a été déterminée par la détermination du profil en acide gras des deux huiles par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et au moyen d'un appareil rancimat de marque «743 Rancimat Metrohm ».

A fin d'atteindre cet objectif nous avons organisé ce travail en deux partie :

- **Une partie bibliographique** consacrée à des généralités sur les corps gras et les huiles végétales, sur le procédé de fabrication des huiles ainsi que l'altération des CG.
- **Une partie pratique** consacrée à la présentation de la méthodologie adoptée pour la réalisation de ce travail et à la discussion des différents résultats obtenus.

# *Première partie*

---

*Synthèse bibliographique*

# *Chapitre I*

---

*Généralités sur les corps  
gras*

## I. Généralités sur les corps gras

### I.1. Définition

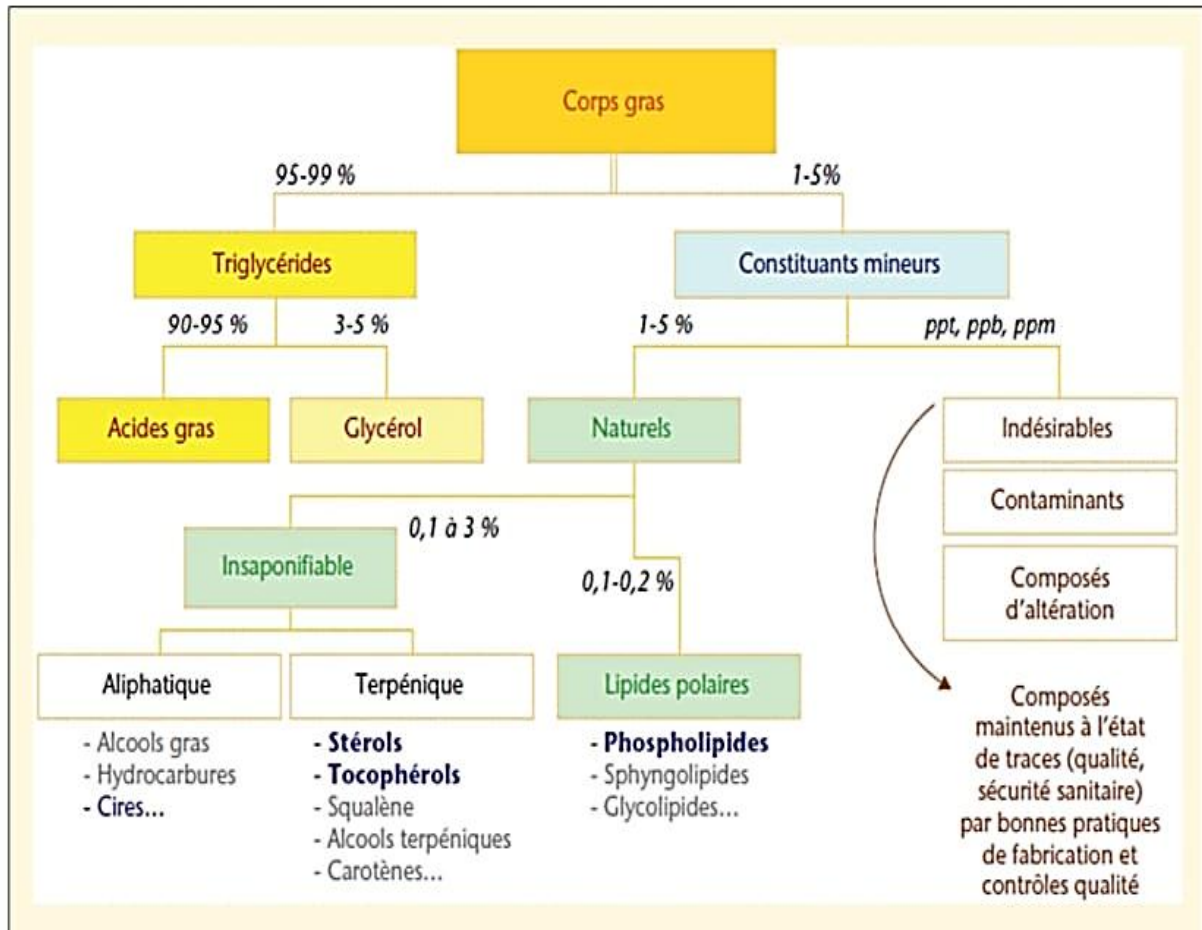
Les corps gras (CG) sont des biomolécules organiques de structure chimique diverse ; elles sont constituées de carbone (C), hydrogène (H) et d'oxygène (O). Les CG appartiennent à la catégorie d'esters solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau ; cette propriété fondamentale est la source même des phénomènes particuliers qui accompagnent leur digestion, absorption, transport dans le sang et métabolisme au niveau cellulaires (*DUPIN, 1992*).

Les CG alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale, les beurres et les margarines. Les huiles sont différenciées des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des CG liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (on dit aussi « concrètes ») (*GORNAY, 2006*).

Ils ont une importance fondamentale dans l'alimentation humaine, non seulement par leur valeur énergétique (9Kcal/g), mais également par leur rôle d'élément de structure (protection extra et intercellulaire) et de régulation. Les matières grasses et les huiles sont la forme la plus concentrée en vitamines liposolubles (A, D, E et K) (*HELME, 1984*).

### I.2. Composition

Un CG est composé d'une grande variété de constituants que la *figure 1* présente de façon panoramique. Les triglycérides (TG) sont très largement majoritaires (95-99 %) : ils sont composés de glycérol (3-5%) et d'acides gras (AG) (90-95 %). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tels que les phospholipides (0,1-0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glyceridique (0,1 à 3%) principalement représentés par les stérols et les tocophérols tocotriénols mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène et des composés phénoliques (*MORIN et PAGES-XATART-PARES, 2012*). Ils sont constitués d'éléments majeurs (90% à 99%) et d'éléments mineurs (1 à 5%) (*OLLE, 2002*).

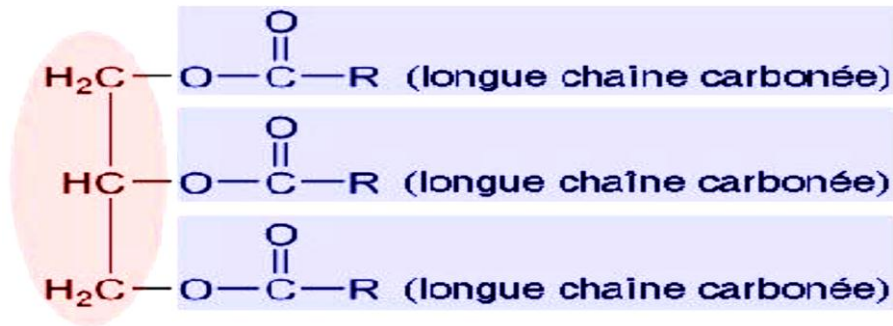


**Figure 1.** Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés (MORIN *et al.*, 2012).

## I.2.1. Composés majeurs

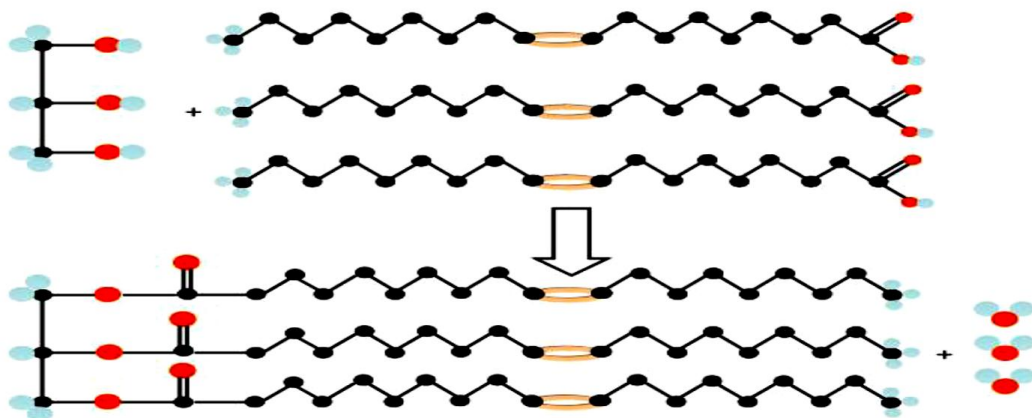
### I.2.1.1. Triacylglycérols (TAG) ou Triglycérides (TG)

Ce sont des triples esters d'acides gras et de glycérol. Il s'agit de molécules très hydrophobes. Formés d'un glycérol qui est un triol, il pourra donc par estérification avec des acides gras donner des mono esters, des diester ou encore, des triesters (mono-, di- ou triglycérides) (Figure2) (CUVELIER *et al.* 2004).



**Figure 2 :** Structure des triglycérides

On distingue les triglycérides (TG) homogènes ou mixtes ; le TG est dit homogène lorsqu'il est formé d'une molécule de glycérol liée à trois molécules d'un même AG ( $R_1=R_2=R_3$ ). Dans le cas contraire, le TG est dit mixte (*ALAIS et LINDEN, 2003*).



**Figure 3 :** Formation de triacylglycérides. En rouge: l'atome d'oxygène; en bleu: l'atomeHydrogène; en noir: l'acide gras; en orange: la double liaison (*MAURO, 2003*).

### I.2.1.2. Glycérol

Les glycérols (propane triol 1,2 et 3), a deux fonctions alcool primaire identiques et une fonction alcool secondaire; il est habituellement obtenu par saponification des CG. Il est sirupeux, hygroscopique et soluble dans l'eau (*POISSON et NACRE, 2003*).

### I.2.1.2. Acides gras

Plus de 1000 acides gras différents, de sources végétales, animales ou microbiennes ont été identifiés, mais une vingtaine seulement est communément rencontrée dans l'alimentation. (WERNER, *et al.* 2010).

D'après MALEWIAK *et al.* en 1992, les AG sont des mono-carboxyliques, généralement à chaîne linéaire et à nombre pair d'atome de carbone. Ils peuvent être saturés ou insaturés :

-- **Acides gras saturés (AGS)** : Ce sont des AG ayant des atomes de carbones totalement saturés en hydrogène de formule  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ,  $n$  allant de 2 à 20 rarement plus. (MENDY, 2016).

- **Acides gras insaturés (AGI)** : Ils peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons, ils sont mono insaturés ou poly insaturés (NAUDET, 1992). L'insaturation augmente «l'encombrement» de la chaîne carbonée, et rend ces CG plus souples (MENDY, 2016).

### I.2.2. Composants mineurs

Ils représentent 0,5 à 2% de la masse d'huile (GORNAY, 2006).

#### I.2.2.1. Phospholipides

Ils sont formés d'un assemblage plus complexe d'esters. Leur caractéristique la plus commune est la présence d'un résidu acides phosphorique estérifié sur le groupe hydroxyle en carbone  $\alpha'$ , lui-même peut être lié à une autre molécule (KOOLMAN *et* ROHM, 2001) (Figure4).

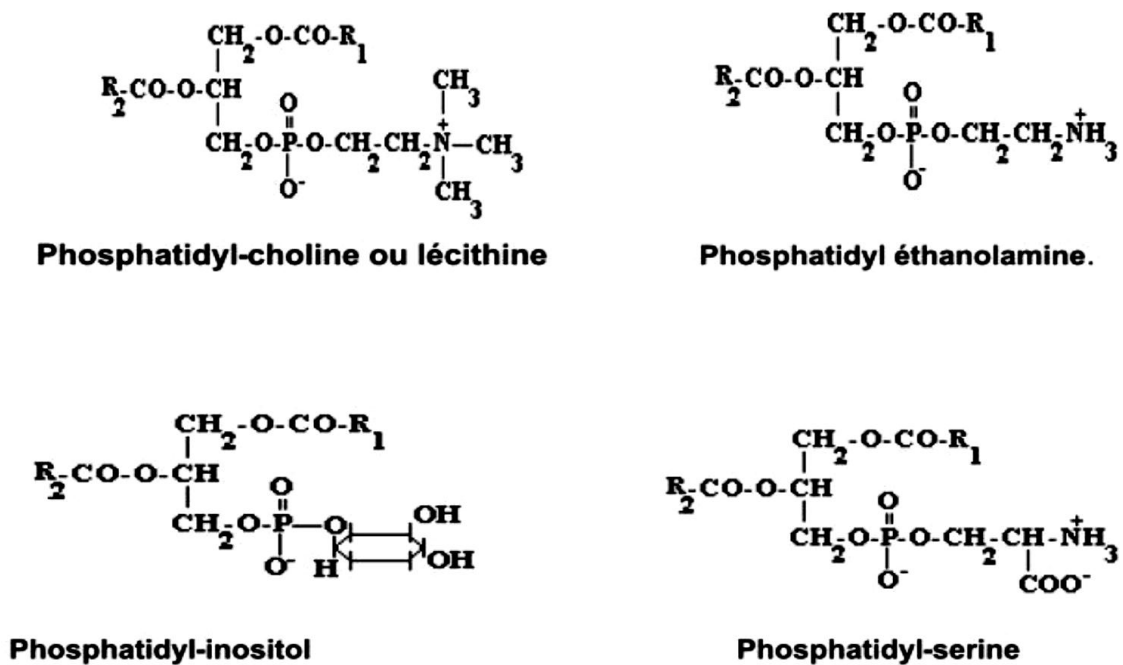


Figure 4 : Les principaux phospholipides naturels (GRAILLE, 2003).

En raison de leur polarité (hydrophile liée à la fonction aminée et hydrophobie liée aux AG), les phospholipides jouent un rôle majeur parmi les constituants des interfaces membranaires, de transporteurs d'AG et d'émulsifiants. Ces propriétés émulsifiantes sont largement utilisées en technologie alimentaire.

### I.2.2.2. Stérides

Ce sont des esters d'AG et d'un alcool polycyclique, appelé « stérol ». Il présente une

Grande importance biologique. On classe les stérols en deux groupes :

- Les stérols animaux (cholestérol) ;
- les stérols végétaux (stigmastérol) (NAUDET, 1992).

Les deux stérols les plus importants du règne végétal sont le  $\beta$ -sitostérol et le stigmastérol (GRAILLE, 2003).

### I.2.2.3. Cérides

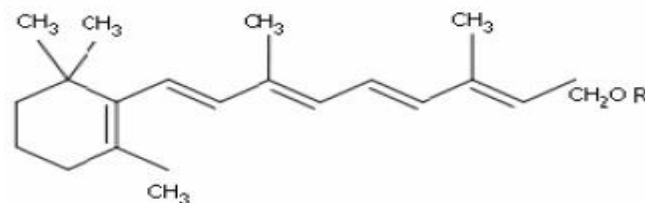
Ils correspondent à des AG de mono-(ou di-) alcools insolubles dans l'eau en raison de leur masse moléculaire élevée (GRAILLE, 2003). Les cérides sont en général saturés, rarement

insaturés et très rarement hydroxylés. Ils sont presque toujours solides à température ordinaire (ALAIS *et al.* 2008).

#### I.2.2.4. Vitamines

Les CG peuvent renfermer une quantité plus ou moins importante de vitamines liposolubles A, D et E ; cette dernière est présente dans tous les lipides naturels, alors que les deux autres ne sont rencontrées que dans les CG bien particuliers (THIS, 2000).

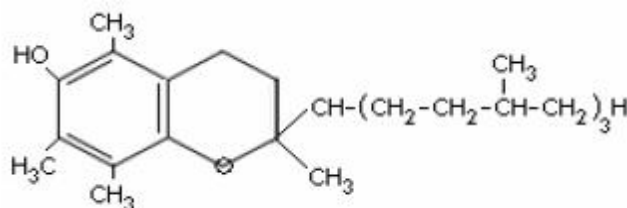
**La vitamine A** (Figure 5) est un alcool polyéthylénique conjugué provenant du clivage du  $\beta$ -carotène (provitamine). Elle se trouve surtout, sous forme de palmitate dans les graisses animales. Les huiles végétales en sont dépourvues. La vitamine A est étroitement impliquée dans les phénomènes de visions, ainsi que dans le métabolisme protéique (TREMOLIERE, 1996).



**Figure 5:** Structure de la vitamine A (ALAIS *et* LINDEN, 1997).

**La vitamine D** est dérivée du noyau stérol. Elle existe sous deux formes également actives : **D2** d'origine exogène (apportée par les aliments), et **D3** qui est en partie apportée par les aliments, mais surtout synthétisée par l'organisme. Elle se trouve principalement dans les huiles de poissons, le beurre et les graisses animales (ANONYME 3,2006).

**La vitamine E** (Figure 6) est un antioxydant naturel efficace. Elle est capable de bloquer les réactions radicalaires (oxydation des lipides) en cédant un hydrogène phénolique au radical lipoperoxyde pour le transformer en hydroperoxyde non réactif (MILLER, 1994).



**Figure 6 :** Structure de la vitamine E (ALAIS *et* LINDEN, 1997).

### I.2.2.5. Insaponifiables

Cette partie est constituée de composés qui après hydrolyse basique (saponification) sont très peu solubles dans l'eau mais solubles dans des solvants des corps gras (hexane, éther éthylique, heptane, chloroforme,...) (*GRAILLE, 2003*).

La proportion d'insaponifiable varie pour un corps gras non raffiné (brut) de 0,2 à 2% ; elle est fonction de l'origine et des traitements subis par le corps gras (raffinage) (*GRAILLE, 2003*).

Les principaux constituants chimiques de l'insaponifiable sont : les hydrocarbures (aliphatiques et terpéniques), les vitamines liposolubles (A, D, E et k), les terpènes et leurs dérivés (les alcools et les stérols), les alcools gras, les carotènes et les composés phénoliques (*POISSON et NARCE, 2003*).

### I.3. Classification

On peut classer les CG selon plusieurs critères : leur origine, leur consistance, leur composition, et leur rôle dans l'organisme (*COSSUT et al, 2002*).

**Tableau I:** Classification des CG.

Selon leur origine	Selon leur consistance à température ambiante	Selon leur rôle physiologique	Selon l'analyse élémentaire	Selon la propriété de saponification
( <i>FREDOT, 2005</i> )	( <i>FREDOT, 2005</i> )	( <i>MASSON, 2002</i> )	( <i>FRENOT et VIERLING, 2001</i> )	( <i>JEANTET et al. 2006</i> )
<b>Animale</b> -Beurre, -Suifs, -Saindoux, -Shortening (graisses raffinées hydrogénées),	<b>Etat fluide</b> -huile d'arachide, -huile de colza, -huile de soja, -huile de	<b>Lipides de structure</b> -Phospholipides -Cholestérol. <b>Lipides de réserve</b> -Triglycérides <b>Lipides ayant</b>	<b>Lipides simples (composés de C.H.O)</b> -Acides gras, -Acylglycérol, -Stérides, -Cérides. <b>Lipides complexes (composés de C, H, O, P</b>	<b>Lipides saponifiables</b> -Acylglycérols -Phospholipides - Cire, - Stérides, - Cutine. <b>Lipides non</b>

<p>-Huiles des animaux marins. <b>Végétale</b> -Huile pour assaisonnement, -Huile pour assaisonnement et friture, -Margarine végétales, -Végétalien (huile de coprah hydrogénée). <b>Mixte</b> -Margarine standard à base d'huile végétale et graisse de poisson.</p>	<p>carthame, -huile de tournesol, -huile de germe de maïs.  <b>Etat Concret ou solide</b> -Huile de palme, -Huile de coprah, -Margarine végétale, -Beurre, -Saindoux, -Suif.</p>	<p><b>une activité biologique</b> -Hormone stéroïdiennes, -Vitamines liposolubles.</p>	<p><b>N et S)</b> <b>Glycérophospholipides</b> -Acide phosphatidique, Phosphatidyléthanolamin -Phosphatidylsérine. <b>Sphingolipides</b> -Céramides, -Sphingophospholipides, -Glycosphingolipides.</p>	<p><b>saponifiables</b> - Hydrocarbures - Pigments, - Stérols, -Vitamines liposolubles</p>
---	--	--	--	--

#### I.4. Propriétés des corps gras

##### I.4.1. Propriétés physique

###### I.4.1.1. Etat physique

Les CG sont des liquides ou solides à température ambiante selon leur composition chimique. Les glycérides sont d'autant plus solides lorsqu'ils sont plus saturés et que leur poids moléculaire est plus élevé (KOOLMAN et ROHM, 1999).

###### I.4.1.2. Densité

Les AG et les lipides possèdent un grand nombre d'atome légers (C, H). Les molécules sont volumineuses, mais peu denses. C'est pourquoi la masse volumique des AG est inférieure à celle de l'eau, ce qui explique que les lipides flottent sur l'eau (CLAVERIE et PANET, 2008).

### I.4.1.3. Point de fusion

Le point de fusion est la température à partir de laquelle un CG se liquéfie (passé de l'état solide à l'état liquide) (FREDOT, 2012).

Le point de fusion d'un acide gras dépend de la longueur de la chaîne carbonée, du nombre de doubles liaisons et de la configuration géométrique « *cis* » ou « *trans* » (GRAILLE, 2003).

Plus la chaîne carbonée est longue et saturée, plus la température de fusion est élevée. Le point de fusion diminue avec le degré d'insaturation (MASSON, 2002).

Le tableau II indique les valeurs de point de fusion de quelques AG.

**Tableau II** : Point de fusion de quelques AG (ALAIS *et al*, 2003).

AG	Point de fusion
Acide palmitique	63.1°C
Acide stéarique	69.6°C
Acide oléique	13.4°C
Acide linoléique	-5.0°C
Acide $\alpha$ -linoléique	-11.0°C

### I.4.1.4. Point d'ébullition

Le point d'ébullition des AG augmente avec la longueur de la chaîne ; les doubles liaisons l'influencent peu. Le tableau suivant indique le point d'ébullition de quelques AG.

**Tableau III** : Point d'ébullition de certains AG (FRENOT *et* VIERLING, 2001)

AG	Point d'ébullition sous une pression de 263 Pa
Acide palmitique	148°C
Acide stéarique	166°C
Acide oléique	165°C
Acide linoléique	164°C
Acide linoléique	163°C

#### I.4.1.5. Résistance thermique (point de fumée et point d'éclair)

Le point de fumée est la température à laquelle une huile chauffée commence à dégager de la fumée. Le point éclair est la température à laquelle une huile chauffée s'enflamme au contact d'une flamme dans des conditions définies. Ces deux indices sont influencés par la concentration en acides gras libres (*GRAILLE, 2003*).

#### I.4.1.6. Solubilité

Les AG sont dipolaires (pôle hydrophobe et un pôle hydrophile); le comportement global de la molécule dépend de la taille de la chaîne hydrocarbonée : si la chaîne aliphatique est petite (ayant moins de 6 carbones), c'est le comportement hydrophile qui l'emporte, la molécule est donc soluble en milieux aqueux ; si la chaîne carbonée est moyenne ou longue (ayant plus de 8 carbones), les propriétés liées à l'hydrophobie vont en croissant, en particulier l'insolubilité dans l'eau (*MASSON, 2002*).

Les lipides sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques (éther éthylique, essence, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, chloroforme, hexane, etc.). Cette propriété est employée pour l'extraction totale des lipides dans la fabrication des huiles (*GRAILLE, 2003*).

#### I.4.1.7. Viscosité

La viscosité d'un CG augmente avec le poids moléculaire et diminue avec l'augmentation du nombre d'insaturation (doubles liaisons) et de la température (*DJADOUNI, 2011*).

### I.4.2. Propriétés chimiques

#### I.4.2.1. Estérification

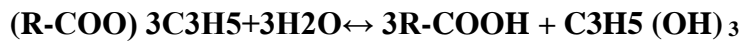
C'est la réaction durant laquelle un acide carboxylique R-COOH et un alcool R-OH se transforment pour donner un ester R-COO-R et de l'eau H<sub>2</sub>O (*KARLESKIND, 1992*).



#### I.4.2.2. Hydrolyse

Les esters peuvent être hydrolysés en milieu basique, acide et même neutre. En milieu basique la réaction est totale, elle est appelée saponification, en milieu acide ou neutre la

réaction est réversible. Hydrolyse est la réaction inverse de l'estérification. Le résultat de l'hydrolyse des corps gras est la formation d'acide gras et de glycérol (KARLESKIND, 1992).



### I.4.2.3. Saponification

La saponification est une hydrolyse alcaline des triglycérides par KOH ou NaOH qui vise à la formation de sel alcalin « savon » (FRENOT et VIERLING, 2001) (figure 07).

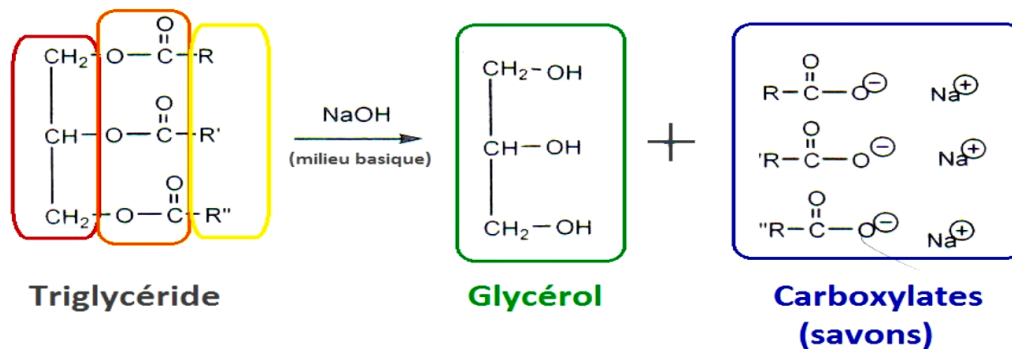


Figure 07: Réaction de saponification (FRENOT et VIERLING, 2001).

### I.4.2.4. Isomérisation

Quelle que soit la position des doubles liaisons des AG dans la chaîne carbonée, elles peuvent adopter deux configurations : *cis* (Z) ou *trans* (E). Les isomères *trans* ont toujours un point de fusion plus élevés que les isomères *cis* (KARLESKIND, 1992).

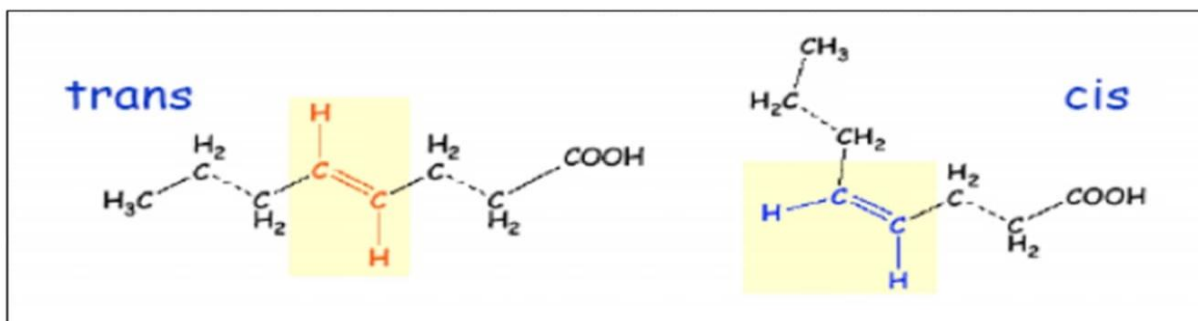


Figure 08 : Isomères cis et trans (LEGER, 2005).

### I.4.2.5. Hydrogénation

Cette réaction consiste à saturer les doubles liaisons par des atomes d'hydrogènes. Elle transforme un acide insaturé en acide saturé, le point de fusion s'élève ainsi une huile liquide

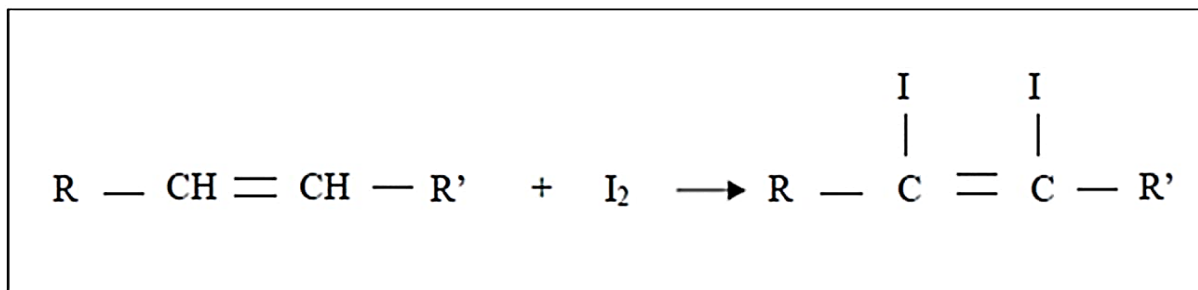
se transforme en graisse solide; d'autre part, le produit rancit moins puisqu'il ne peut plus former d'aldéhydes (*GRAILLE, 2003*).

#### I.4.2.6. Oxydation par l'oxygène

La chaîne insaturée des acides gras peuvent réagir avec l'oxygène de l'air pour donner des produits d'oxydation responsables de rancissement des corps gras (*GAVRILOVIC et al, 1996*).

#### I.4.2.7. Halogénéation

Les AGI fixent les halogènes par une réaction d'addition. Cette réaction est surtout exploitée avec l'iode ou le brome pour évaluer le degré d'insaturation des AG. Il s'agit en fait d'une évaluation de l'aptitude des AG à rancir : plus il y'a des insaturations sur les AG, plus il serait sensible à l'O<sub>2</sub> (*BENCHOUCHA, 2011*).



**Figure 09** : Réaction d'addition d'iode (*BENCHOUCHA, 2011*)

# *Chapitre II*

---

## *Les huiles végétales*

**II. Les huiles végétales****II.1. Définition**

Selon la *Pharmacopée Européenne*, les huiles grasses végétales sont principalement des triglycérides d'acide gras sous forme solide ou liquide. Elles peuvent contenir de petites quantités d'autres lipides tels que des cires, des acides gras libres, des glycérides partiels ou des substances insaponifiables. Elles sont obtenues à partir des graines, du fruit ou du noyau de plantes diverses par pression et/ou extraction au moyen de solvants, puis sont éventuellement raffinées et hydrogénées (BAJOLLE D'ALMEIDA, 2018). Généralement, les huiles sont différenciées selon leur point de fusion ; les huiles sont liquides à 15°C (GORNAY, 2006).

Dans les huiles végétales, les acides gras insaturés « mono- et poly-insaturés » sont généralement prédominants, ce qui explique, qu'elles soient liquides à température ambiante (MENDY, 2016).

**II.2. Classification**

Les huiles alimentaires sont subdivisées selon leur état physique en les principales classes suivantes : les huiles végétales fluides (huiles d'arachides, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive, de noix et de pépins de raisin) ; les huiles végétales concrètes (ou graisses) (coprah provenant de la noix de coco, huiles de palme et de palmiste (GRAILLE, 2003).

Les utilisations recommandées pour chaque huile dépendent essentiellement de la nature des acides gras qui les constituent. De ce fait, les huiles alimentaires sont réparties en Trois types d'huiles : les huiles pour assaisonnement, les huiles pour cuisson et les huiles pour friture.

Pour chaque huile, il existe une température critique (ou point de fumage) au-dessus de laquelle il ne faut pas chauffer l'huile. Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume et c'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisson (ANONYME 1, 2011).

### II.2.1. Différents types d'huiles en bouteille

Les huiles vierges sont soit issues d'un seul fruit ou graine (mono-fruits ou mono-graines), comme est le cas de : olive, noix, noisette, amande, pistache, pignon, colza, grille, tournesol, etc. ou un mélange de plusieurs (huiles combinées). Les huiles raffinées mono-graines (colza, tournesol, tournesol oléique, soja, maïs, arachide) et les combinées, un mélange de différentes huiles végétales (ANONYME 2, 2008).

### II-3. Huile de tournesol

#### II.3.1. Description de la plante et de la graine de tournesol

Le tournesol est une plante oléagineuse annuelle dont le nom scientifique est *Helianthus annuus*. Son appellation provient de sa tendance à se tourner vers le soleil pendant la journée, alors que son nom scientifique fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée, ou capitule « fleurs sans pédoncules »: en grec Helios qui signifie soleil et Anthos qui signifie fleur (KARTIKA, 2005). Sa période de récolte est du début de Septembre au début d'Octobre (PISTOR, 2013).

La graine de tournesol est ainsi essentiellement constituée de lipides, de protéines, d'une fraction ligno-cellulosique et de polysaccharides non cellulosique (KARTIKA, 2005).



**Figure 10:** Photographies du tournesol (plante et graines)

#### II.3.2. Définition de l'huile de tournesol

Cette huile, de première pression à froid, est de saveur douce, d'odeur légère et agréable : sa couleur varie entre le jaune pâle et le jaune orangé. C'est une très bonne huile de table dont le goût discret ne nuit pas aux préparations subtiles (COSSUT, 2002).

### II.3.3. Composition de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol est composée essentiellement de triglycérides (98 à 99%) et d'une faible proportion de substances divers regroupées sous le terme « fraction insaponifiable » (KARLSKIND, 1992).

L'huile de tournesol est caractérisée par sa teneur importante en AG insaturés 87% contre 13% d'AGS (Tableau IV).

La teneur en insaponifiables est variable selon la nature de l'huile ; celle du tournesol est comprise entre 0,5 et 1,5 % ; le tableau II ci-dessous résume tous les constituants principaux d'insaponifiables.

**Tableau IV :** Compositions en acides gras de l'huile de tournesol (% acides gras totaux) (MORIN et al, 2012).

Acide gras	Nombre de carbone	% AGT
Ac. myristique	C14:0	< 0,2
Ac. Palmitique	C16:0	5-8
Ac. margarique	C17:0	< 0,1
Ac. stéarique	C18:0	4-6
Ac. arachidique	C20:0	< 0,5
Ac. béhénique	C22:0	0,5-1
Ac. Lignocérique	C24:0	< 0,3
Ac. palmitoléique	C16:1	< 0,5
Ac. héptadinoïque	C17 :1	-
Ac. oléique	C18:1	15-25
Ac. gadoléique/gondoïique	C20:1 (n-11)/C20:1 (n-9)	< 0,5
Ac. Erucique	C22:1 n-9	< 0,2
Ac. Linoléique	C18:2 n-6	62-70
Ac. Alpha $\alpha$ -linoléique	C18:3 n-3	< 0,2
Ac. gras saturés	AGS	10-16
Ac. gras mono-insaturés	AGMI	15-26
Ac. gras polyinsaturés	AGPI	62-70

**Tableau V:** Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol (KARLESKIND, 1992).

<b>Insaponifiable : 0,5-1,5 %</b>	
Teneur en stérols (en mg /100g de CG) 325-515	Teneur en tocophérols (en mg / 100g de CG) 44-120
Composition des stérols : (en % des stérols totaux)	Composition des tocophérols : (en % des tocophérols totaux)
Cholesterol < 0,4	alpha tocophérol 91-97
Brassicastérol 0	beta tocophérol 3-6
Campestérol 8-11	gamma tocophérol ≤ 2
Stigmastérol 17-10	delta tocophérol -
βsitostérol 58-64	tocotriénols -
Δ5Avenastérol 2-7	
Δ7 Stigmastérol 9-14	
Δ7 Avenastérol 4-6	
Isofucostérol 0,4-1	
Fucostérol 2-3	
Teneur en hydrocarbures (en mg /100g de CG)	Teneur en alcools aliphatiques (en mg / 100 g de CG) 100

### II.3.4. Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimique sont portées dans le tableau VI

**Tableau VI:** Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol (MERRIEN, 1992).

<b>Constante</b>	<b>Valeur</b>
Densité à 20°C	0.920 à 0.925
Viscosité à 20°C	51 à 57
Indice de réfraction	1.474 à 1.476
Indice d'iode (g d'I <sub>2</sub> /100g huile)	120 à 134
Indice de saponification (mg KOH/g huile)	188 à 193

## II.4. Huile de soja

### II.4.1. Description de la plante et de la graine de soja

Le soja est une plante herbacée, une légumineuse classée dans la catégorie des oléoprotéagineux, appelée ainsi à cause de la teneur élevée de sa graine en lipides et en protéines. Elle produit des fruits qui se présentent sous forme de gousses velues contenant des graines jaunes avec quelques reflets verdâtres, arrondies, lisses au toucher et légèrement grasses, ce sont les fèves de soja (*ROUSSEL, 2005*). Les graines de soja constituent une excellente source de protéines de haute valeur nutritive (en moyenne 30 à 40%) et d'acides aminés. Elles contiennent aussi environ 20% de masse lipidique et 35% de glucides avec la masse huileuse et les phospholipides comme composants les plus importants (*DEBRUYNE, 2001*)



*Figure 11:* Photographies du soja.

### II.4.2. Définition de l'huile de soja

L'huile de soja est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alphalinoléique (*COSSUT et al, 2002*).

### II.4.3. Composition de l'huile de soja

Globalement, l'huile de soja est composée de 15% d'AGS, 23% d'AGMI et 62% d'AGPI (*SAETTEL, 2002*). La composition en AG est représentée dans le *tableau VII*. La partie insaponifiable de l'huile de soja représente 1.6% dans l'huile brute mais uniquement 0.6 à 0.7 % dans l'huile raffinée. Elle se compose essentiellement de stérols (250 à 418 mg/ 100g) et de

tocophérols (80 à 167 mg/ 100g) (POUZET, 1992). Dans chaque type d'huile, les phosphatides ont des proportions différentes, pour l'huile de soja : 30% de lécithine (PC), 30 % de céphaline (PE, PS) et 40 % d'inositol (PI) (GARRIDO, 1999).

*Tableau VII : Composition en acides gras de l'huile de soja (% des acides gras totaux) (MORIN et al, 2012).*

Acide gras	Nombre de Carbone	% AGT
Ac. myristique	C14:0	< 0,2
Ac. Palmitique	C16:0	8-11
Ac. margarique	C17:0	-
Ac. Stéarique	C18:0	3-6
Ac. Arachidique	C20:0	< 1
Ac. béhénique	C22:0	<0.7
Ac. lignocérique	C24:0	< 0,4
Ac. palmitoléique	C16:1	< 0,2
Ac. héptadinoïque	C17 :1	-
Ac. oléique	C18:1	17-26
Ac. gadoléique/gondoïque	C20:1 (n-11)/C20:1 (n-9)	< 0,4
Ac. érucique	C22:1 (n-9)	0,2
Ac. linoléique	C18:2 n-6	50-62
Ac. Alpha linoléique	C18:3 n-3	4-10
Ac. gras saturés	AGS	11-21
Ac. gras mono-insaturés	AGMI	17-27
Ac. gras polyinsaturés	AGPI	54-72

**Tableau VIII :** Composition en insaponifiables de l'huile de soja (KARLESKIND, 1992).

Insaponifiable : 0,5-1,6 %	
<b>Stérols (en mg /100g) 250-418</b>  <b>Composition des stérols</b> <b>(en % des stérols totaux)</b> <b>Cholestérol &lt; 1</b> <b>Brassicastérol –</b> <b>Campe stérol 19-23</b> <b>Stigmastérol 17-19</b> <b>β sitostérol 47-59</b> <b>Δ5 Avénastérol 2-4</b> <b>Δ7 Stigmastérol 1-3</b> <b>Δ7 Avénastérol</b> <b>1-2 Ergostérol &lt; 3</b>	Hydrocarbures (en mg /100g) Tocophérols (en mg / 100g) 80-167 Composition des tocophérols : (en % des tocophérols totaux) alpha tocophérol 5-10 beta tocophérol 2-3 gamma tocophérol 44-60 delta tocophérol 30-43 tocotriénols–  Alcools tri terpéniques (en mg / 100 g)

#### II.4.4. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de Soja sont illustrées dans le tableau IX.

**Tableau IX:** Principales constantes physico-chimiques de l'huile de Soja (CODEX ALIMENTARUS, 1992).

Caractéristique	Valeur
Densité relative (20°C /eau à 20°C)	0,919-0,925
Indice de réfraction à 20°C	1,466- 1,470
Indice d'iode (g d'I <sub>2</sub> /100g huile)	120- 143
Indice de saponification (mg KOH/g huile)	189- 195
Insaponifiable (g/Kg d'huile)	Max 15

# ***Chapitre III***

---

*Technologie de fabrication  
des huiles*

### III.1. Trituration des graines oléagineuses

#### III.1.1. Nettoyage et préparation des grains

Les graines en provenance des organismes stockeurs sont nettoyées lors de leur réception en usine afin d'éliminer tous les corps étrangers qui pourraient nuire à la qualité des huiles et des tourteaux (EVRARD *et al.* 2007).

**Le décortilage** est l'opération permettant de briser la coque entourant la graine pour permettre sa séparation de l'amande (DEVILLERS *et al.* 2010).

**Le nettoyage** permet d'éliminer les matériaux étrangers avec des machines qui travaillent avec circulation d'air, ce qui réduit les quantités d'air usée. (EVRARD *et al.* 2007). En plus des épierreurs qui séparent en continu les pierres se trouvant dans le flux de graines de soja. Des tambours tamiseurs vibrants ou rotatifs de grand débit sont aussi utilisés pour éliminer les autres impuretés.

**Le broyage-laminage** permet de fractionner les graines entières en des dimensions optimales. Elle s'effectue sur des broyeurs lamineurs à cylindres lisses ou cannelés.

**La cuisson** assure la préparation de la pâte en vue d'en faciliter la sortie de l'huile. De plus, c'est un traitement thermique (90 à 100°C) qui favorise la destruction de certaines substances nuisible à la qualité de l'huile et du tourteau et prépare la pâte d'où va être extraite l'huile en question (EVRARD *et al.* 2007).

### III.2. Extraction de l'huile

L'huile contenue dans les graines ou les fruits oléagineux, est extraite selon deux méthodes : mécanique ou physique par pression et chimique à l'aide d'un solvant, hexane le plus souvent (*figure 12*). Lors de l'extraction physique, les matières premières oléagineuses subiront un broyage par presse à vis qui permet de séparer d'une part l'huile brute qui devrait subir une centrifugation et une filtration pour éliminer les particules solides et les traces d'eau. Les autres résidus sont nommés tourteaux contenant des fibres, protéines, amidon, mais aussi de l'huile. Lors de l'extraction par voie chimique, le tourteau issu par pression contient environ 15-25% d'huile, l'extraction est améliorée par l'ajout d'un solvant organique (hexane), qui sera éliminé à la fin par distillation et sous vide à une température de 60°C environ (LAISNEY, 1992).

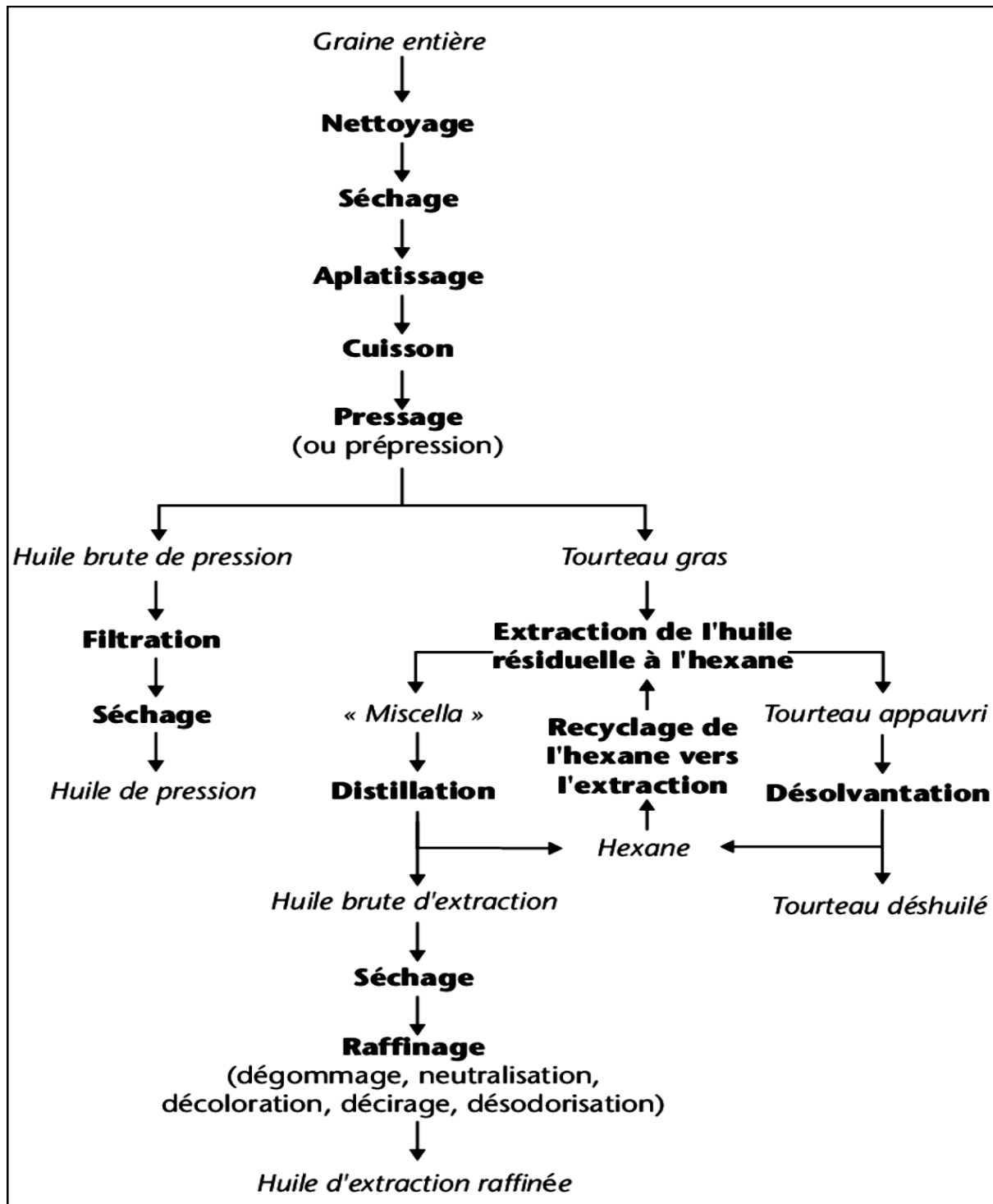


Figure12 : Schéma du procédé d'extraction de l'huile des graines de tournesol (EVON et al, 2010).

### III.3. Raffinage des huiles végétales

Le raffinage est un traitement de purification qui permet d'obtenir une huile de qualité et qui répond aux exigences réglementaires (*REAGIS et al, 2016*). L'objectif principal du raffinage d'une huile est de réduire son contenu en éléments mineurs non triglycéridique, phospholipides, métaux, acides gras libres, savons, pigment, produit d'oxydation...) qui ont un effet néfaste sur sa qualité en terme de stabilité oxydative. Il convient par ailleurs de ne pas endommager la fraction triglycéridique et de conserver un maximum de constituants reconnus comme bénéfiques (tocophérols, stérols etc.). Le processus de raffinage comprend une série d'étapes distinctes qui peuvent s'opérer de trois manières chimique, physique et enzymatique (*BAUER et al, 2010*). Selon la nature de l'huile brute, trois procédés peuvent être utilisés pour leurs traitements.

#### III.3.1. Raffinage enzymatique

La démulcination enzymatique est un type de procédé physique performant, dans lequel une enzyme est utilisée pour le dégomme des huiles végétales brutes. Elle consiste à transformer les phospholipides non hydratés en phosphatides hydratés et les lécithines en lyso-lécithines (*KARTIKA, 2005*).

#### III.3.2. Raffinage physique

Il s'agit en fait d'un entraînement à la vapeur des acides gras, sous vide poussé, à une température supérieure à 235°C. Les seules pertes du procédé résident dans les gouttelettes d'huile entraînées par le courant de vapeur, et d'une partie des AG distillés. Dans les appareils bien dimensionnés les pertes n'atteignent pas 10% de la quantité d'AGL présents initialement dans l'huile brute (*KARTIKA, 2005*).

#### III.3.3. Raffinage chimique

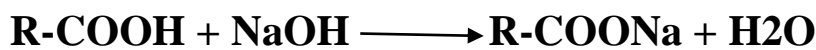
Dans le raffinage chimique les AGL, phospholipides et d'autre impureté sont éliminés par le traitement à la soude. Ce type de raffinage utilisé pour les huiles douces comme l'huile de soja et tournesol (*BAUER et al, 2010*).

**Démulcination** : L'huile brute contient 1 à 3 % de phospholipides, ceux-ci peuvent former des précipités en présence d'eau (mucilages) et favorisent l'oxydation de l'huile. Le dégomme ou démulcination consiste à leur appliquer un traitement à l'eau, aux acides

dilués (citrique ou phosphorique) ou, plus rarement, à la soude diluée afin d'en éliminer les phospholipides et les matières mucilagineuses.

**La neutralisation** est réalisée par la soude caustique (NaOH) qui permet d'éliminer pratiquement tous les acides gras libres en les transformant en savon insolubles dans l'huile. Cette étape doit s'effectuer dans des conditions respectant la concentration de la soude, car un excès de NaOH peut saponifier l'huile neutre, ce qui diminue le rendement (*BERK, 1993*).

La neutralisation à chaud s'applique à la gamme des huiles sans cire exemple : soja, colza, ... La neutralisation à froid est appliquée à l'huile renfermant des cires, telle que l'huile de tournesol ; elle ne requière pas de chauffage avant le premier ajout de l'acide citrique pour ne pas solubiliser les cires.



**Acide gras**      **base**                      **savons**              **eau**

**Figure 13** : Réaction de neutralisation

**Lavage** : L'huile neutralisée contient des substances alcalines (traces de savons) ainsi que les dernières traces de métaux des phospholipides et autres impuretés qu'il faut éliminer (*DENISE, 1992*). Pour cela, de l'eau chaude à environs 90°C est injectée dans l'huile, mélangée puis séparé dans une centrifugeuse. L'ajout de l'acide citrique 30% est facultatif et dépend surtout de la qualité du traitement lors de la neutralisation « savons et phosphore ».

**Séchage** : Cette opération consiste à éliminer l'humidité présente dans l'huile lavée dans un sécheur sous vide à environ 90 °C (*BALLERINI, 2011*).

**Décoloration (blanchiment)** : Elle vise à éliminer les pigments colorés : (chlorophylle, beta carotène, xanthophylle) par le phénomène d'adsorption chimique au moyen d'une terre décolorante ou adsorption physique par utilisation du charbon actif .L'huile neutralisée est chauffée à 105°C dans un échangeur tubulaire puis mélangée à cette terre décolorante avant de passer dans un réacteur « décolorateur » travaillant sous vide 50mbar pour être maintenue sous agitation durant 15 à 20 minutes.

**La filtration** Cette phase a pour but de séparer la terre chargée de pigments de l'huile décolorée a l'aide de filtres avec des pores d'un diamètre suffisant pour empêcher le passage

des matières solides. « Filtres de Niagara, filtre a cricket et filtre a poche » afin d'obtenir une huile limpide débarrassée de toutes impuretés solides (*DENISE, 1992*), cette dernière sera envoyée vers le bac tampon dont la température est de 95°C.

**Décirage ou winterisation :** Cette opération a pour but d'éliminer les cires naturelles (huile de tournesol), soluble à 40°C, mais très peu soluble à température ambiante. La présence de ces cires se traduit par formation de divers aspects (trouble, dépôt, flocons). Un refroidissement de l'huile aux environs de 5°C est nécessaire pour assurer la cristallisation complète des cires qui seront séparées de l'huile par centrifugation et filtration (*DORE et VAROQUAUX, 2006*).

**Désodorisation :** Elle permet d'éliminer les impuretés qui ont pu échapper aux traitements précédents, tel que : acides gras libres et des autres produits (stéroïls, tocophérols, hydrocarbures...), mais surtout les substances volatiles odoriférantes (aldéhydes et des cétones ) afin qu'elle soit plate de goût et d'odeur, souhait du consommateur actuel (*ODILE MORIN et al, 2012*).

Il y a injection de la vapeur sèche dans l'huile sous vide à l'eau déminéralisée à 230°C et 1.75 bar. L'huile filtrée est pompée vers un échangeur à plaque où elle est préchauffée avec l'huile de sortie du désodorisateur, le chauffage se poursuit dans ce dernier en évaporant au fur et à mesure les substances odoriférantes qui sont les plus volatiles. Les condensats sont refroidis pour obtenir l'huile acidifiée tandis que l'huile finie est filtrée, refroidie, enrichie en vitamines (cas tournesol) pesée puis stockée sous atmosphère azoté pour éviter l'oxydation.

**Refroidissement :** L'huile à ce stade passe à travers un échangeur de chaleur. L'ajout de l'acide citrique permet une bonne conservation de plus longue durée, après une dernière filtration l'huile raffinée est refroidie en suite elle est dirigée vers le conditionnement.

Le tableau X représente une étude comparative entre le raffinage chimique de l'huile de tournesol et soja.

**Tableau X** : représentation de la différence entre le raffinage chimique à chaud et à froid (HAMAÏLI et BOUJABI, 2021).

	Huile de soja	Huile de tournesol
<b>Type de raffinage</b> <b>Chauffée à une</b>	A chaud	A froid
<b>Température de l'huile brute</b>	Chauffée à une température (85 C° à 90 C°)	Température ambiante (20°C à 25°C)
<b>Démucilagination (mélangeur)</b>	Dosage H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 20 à 30 minutes	
<b>Neutralisation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ajout de NaOH.</li> <li>- Séparation (90 à 100 C°).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Refroidissement (7 à 8 C°).</li> <li>- Ajout de NaOH.</li> <li>- Cristallisation (5 à 6 C°) pendant 8 heures.</li> <li>- Préchauffage de 16 à 18 C°.</li> <li>- Séparation (90 à 100 C°)</li> </ul>
<b>Lavage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'ajout de l'acide citrique + l'eau chaude.</li> <li>- L'élimination des savons</li> </ul>	
<b>Séchage</b>	Sous vide	
<b>décoloration</b>	Ajout de la terre décolorante selon la teneur de l'huile en pigments colorés.	
<b>désodorisation</b>	- Élimination des produits odorants par des colonnes à distiller 234C° sous vide, la pression entre 3 à 5 mbar.	

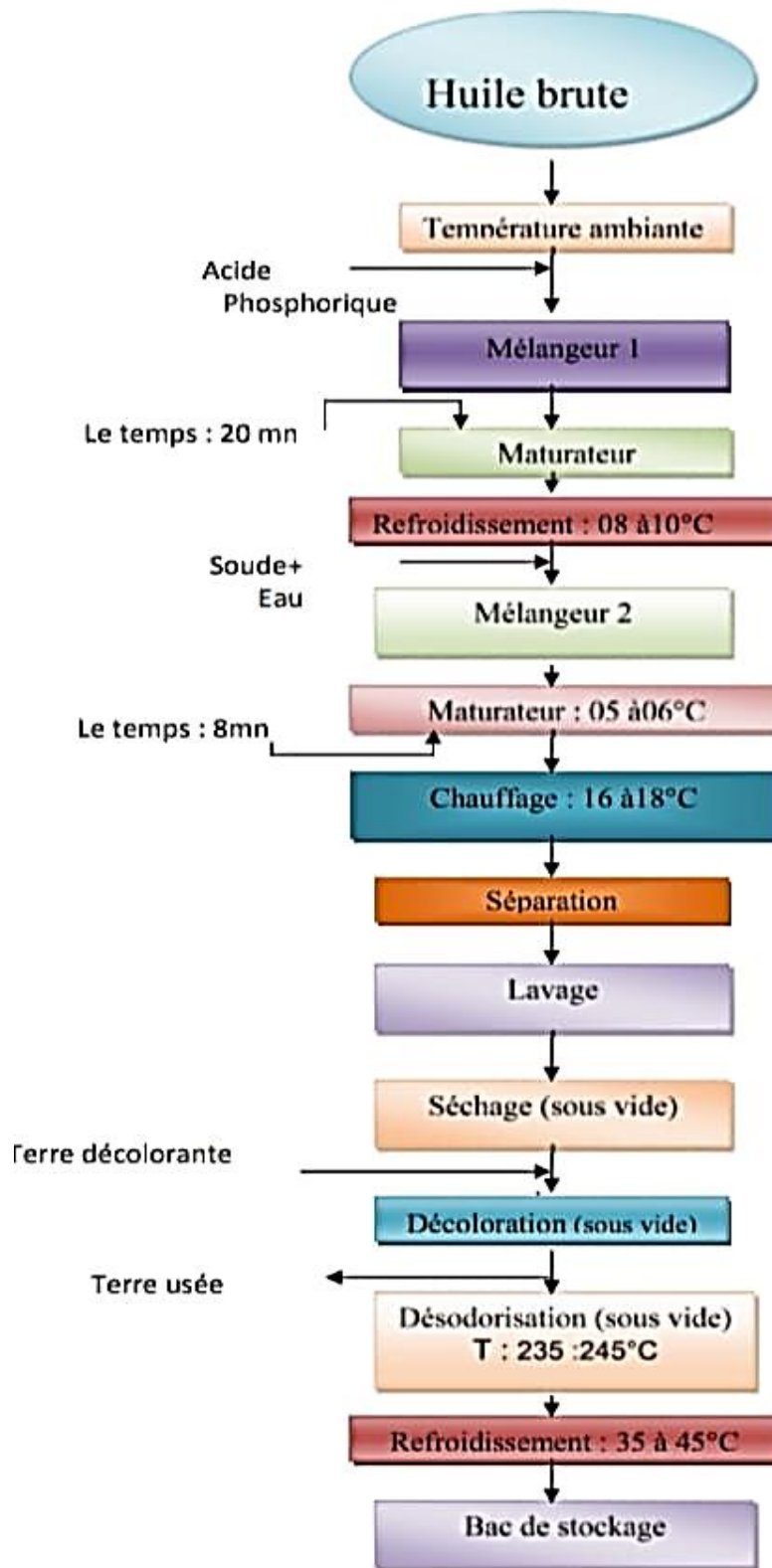


Figure 14 : Diagramme de raffinage chimique (CEVITAL, 2012).

### III.4. Effet du raffinage sur la qualité et la stabilité de l'huile

Les procédés industriels permettent d'extraire quasiment toute l'huile, mais les différentes opérations d'extraction au solvant suivi du raffinage, altèrent la composition de l'huile en diminuant les composés bénéfiques, tels que les antioxydants, la vitamine E et en faisant apparaître des acides gras trans, très néfastes pour la santé (*COMBE et CASTER, 2010 ; GLADINE et al, 2010*).

Ainsi, la qualité et la stabilité d'une huile dépend d'une part de ces caractéristiques chimiques telles que sa composition en acides gras et de sa teneur en antioxydants (tocophérols, tocotriénols, flavonoïdes,...). D'autre part, la stabilité de l'huile est influencée par les différents procédés d'extraction et de raffinage et les conditions de stockage en présence de lumière et d'oxygène (*VERLEYEN, 2002 ; VELASCO et DOBARGANES, 2002*).

Bien que le but du raffinage de l'huile soit d'étendre la durée de conservation d'une huile en enlevant les composés indésirables, les pertes en tocophérols et en phytostérols pendant le procédé sont conséquentes (*GOTOR, 2008*).

L'étape la plus déterminante est la phase de désodorisation ; le distillat contient des acides gras libres, des tocophérols, des glycérides, des stérols estérifiés et libres qui peuvent être valorisés (*GHARBY, 2012*).

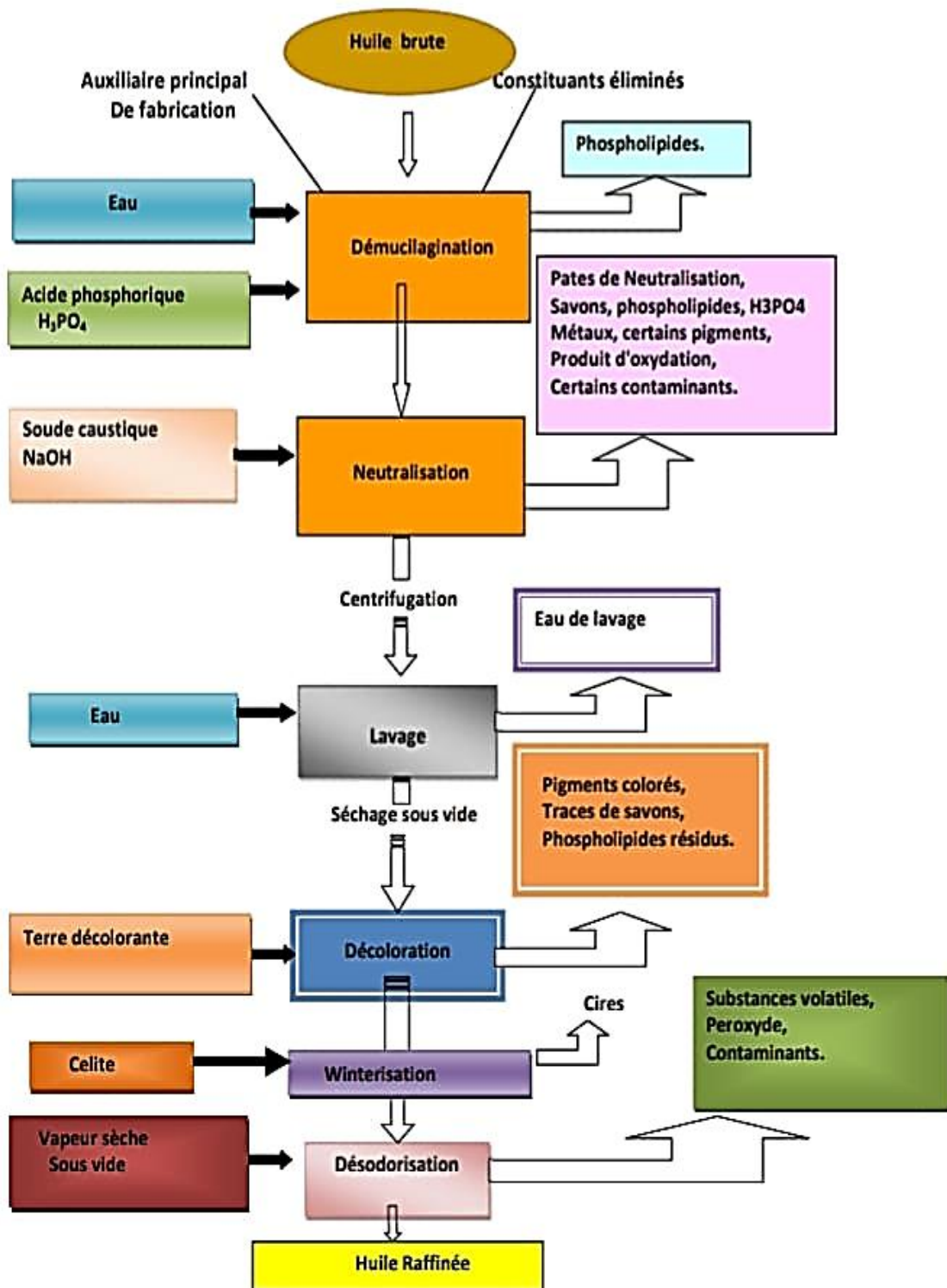


Figure 15: diagramme générale de raffinage des huiles.

### III.5. Conditionnement

Le conditionnement est la mise sous emballage des huiles pour assurer leur conservation et leur transfert depuis l'usine de fabrication jusqu'aux consommateurs. Le conditionnement doit permettre une excellente conservation jusqu'au moment de l'emploi. De plus, il doit être d'une inertie totale vis-à-vis de l'aliment (*CHEFTEL et CHEFTEL, 1977*).

#### III.5.1. Etapes du conditionnement (*FEDALI, 2013*)

Le conditionnement est une dernière étape du processus de raffinage. Il se déroule en plusieurs étapes: lors de l'étape de la fabrication des préformes, la graine PET est séchée, fondue sous forme de pâte puis injectée dans des moules pour former des préformes. Au cours du refroidissement et soufflage, les préformes seront chauffées dans un four à infrarouge à une température programmée ensuite refroidies à 25 et soufflées à 40 Bar à l'intérieur du moule, puis orientées automatiquement avec de l'air comprimé vers les remplisseuses rotatives. Avant de remplir les bouteilles d'huile finie, celle-ci passe par un filtre qui possède des cartouches filtrantes. Les bouteilles remplies et bouchonnées doivent porter une étiquette où sont mentionnées les informations suivantes : le nom du produit, la composition, l'additif ajouté, conseils d'utilisation, la date de fabrication et le nom du fabricant et l'adresse. Ensuite, les bouteilles sont enveloppées avec du film cellophane thermo-rétractable puis passent dans le four de la fardeuse pour former les fardeaux sont orientés automatiquement vers une remplisseuse rotative puis vers une bouchonneuse et enfin vers palettiseuse afin d'être stockés. Enfin, avant de stocker les bouteilles d'huile finie, les fardeaux doivent être entourés de banderole (*FEDALI, 2013*).

# *Chapitre IV*

---

## *Altération des huiles végétales*

**IV. Altération des huiles végétales**

Tous les CG subissent au cours de leur conservation ou de leur utilisation des altérations oxydatives. Les principaux composés oxydables sont les acides gras insaturés, à l'état libre ou estérifiés en triglycérides. Le phénomène d'oxydation des acides gras conduit à une dégradation organoleptique, avec apparition d'une saveur caractéristique « rance » qui modifie la qualité marchande du produit (*BONNEFIS C.S. 2005*).

**IV.1.Types d'altération****IV.1.1. Altération biologique**

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes ; elles subissent surtout des changements physico-chimiques. Cependant, les germes lipolytiques peuvent parfois participer à des phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation, pourtant le contrôle microbiologique des huiles est rarement appliqué (*GUIRAUD, 2003*).

**IV.1.2.Altération chimique****IV.1.2.1. Acidification**

L'acidification résulte de l'hydrolyse d'un, deux ou trois liaisons esters. L'hydrolyse d'après *ADRIANE et al (2003)*, peut être de nature enzymatique (action des lipases en présence d'une humidité suffisante) ou chimique (acide ou basique) et elle conduit à la formation d'acide gras libre (AGL) et de glycérides partiels. Ce phénomène ne s'observe pratiquement jamais sur les huiles raffinées car les enzymes responsables sont éliminées au cours de raffinage, il peut cependant intervenir sur les huiles brutes et sur les huiles de friture (*ALUYOR et ORIJEU, 2008*). Les résidus issus de ces dernières sont responsables des principaux changements de goût et d'odeur (*VITRAC et al, 2003*).

**IV.1.2.2.Isomérisation**

A des températures élevées (au-dessus de 200°C), les doubles liaisons des AGPI sont susceptibles de subir des réactions d'isomérisation en formant le plus souvent des systèmes conjugués. Les doubles liaisons qui ont migré prennent alors la configuration géométrique trans (plus stable que la forme cis) ; Cette réaction intervient généralement au cours de la désodorisation des huiles végétales (*POKORNY, 2003*).

### IV.1.2.3. Polymérisation et cyclisation

Elles sont responsables de réarrangements inter et intramoléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. La polymérisation est un critère pertinent pour la détérioration des huiles de friture ; elle peut être inhibée par les antioxydants (*PRIOR, 2003*).

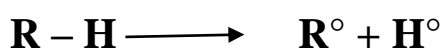
### IV.1.2.4. Oxydation

L'oxydation se caractérise par l'attaque des AGI portés par les molécules lipidiques, par l'oxygène atmosphérique. Cette réaction implique un substrat et un réactif. Les AGI (substrat) avec des hydrogènes en position allylique et bis-allylique, se trouvant généralement estérifiés au sein des triglycérides et des phospholipides qui sont les principales classes de lipides alimentaires. L'oxygène atmosphérique est le réactif de cette réaction d'altération (*DRIDI, 2016*).

#### IV.1.2.4.1. Auto-oxydation

Les acides gras insaturés réagissent avec l'oxygène pour former des hydro-péroxydes qui génèrent par dégradation de petites molécules : les hydrocarbures, aldéhydes et cétones. L'auto-oxydation (*Figure 16*) est une réaction en chaîne de radicaux libres se déroulant en trois étapes (*GRAILLE, 2003*).

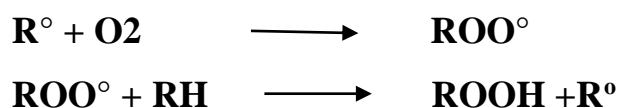
La réaction d'initiation conduit à la formation d'un radical libre par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne d'acides gras insaturés selon la réaction suivante :



**AG**                      **Radical libre**

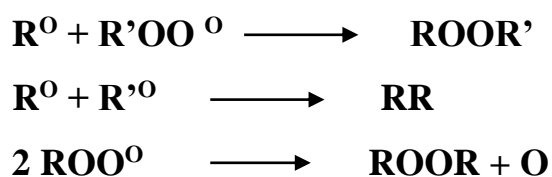
La réaction d'initiation augmente avec l'insaturation des lipides, le chauffage, la lumière, des radiations ionisantes, la présence d'ions métalliques polyvalents et des lipoxygénase (*JEANTET et al, 2006*).

La propagation est une réaction radicalaire en chaîne. Les  $R^\circ$  formés fixent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux peroxy ( $ROO^\circ$ ). Ces derniers peuvent réagir avec une nouvelle molécule d'AG pour former des hydroperoxydes ( $ROOH$ ) et un autre  $R^\circ$



La vitesse de la réaction de propagation est lente lorsque la vitesse d'initiation est basse ; elle est accélérée avec l'augmentation de la température et avec l'augmentation du degré d'insaturation des huiles. La réaction en chaîne est inhibée en présence d'antioxydants (POKORNY, 2003).

La réaction en chaîne peut s'arrêter (étape de terminaison) lorsque la concentration en radicaux libres devient importante, cette dernière correspond à l'interaction entre deux radicaux libres pour terminer la réaction d'auto-oxydation selon les réactions suivantes:



Les réactions de terminaison sont lentes lorsque la concentration en radicaux libres est basse au début de l'oxydation, mais elle devient très rapide à des concentrations élevées quand l'oxydation est avancée (JEANTET *et al*, 2006).

La formation et la décomposition des hydroperoxydes sont représentés par la figure 16.

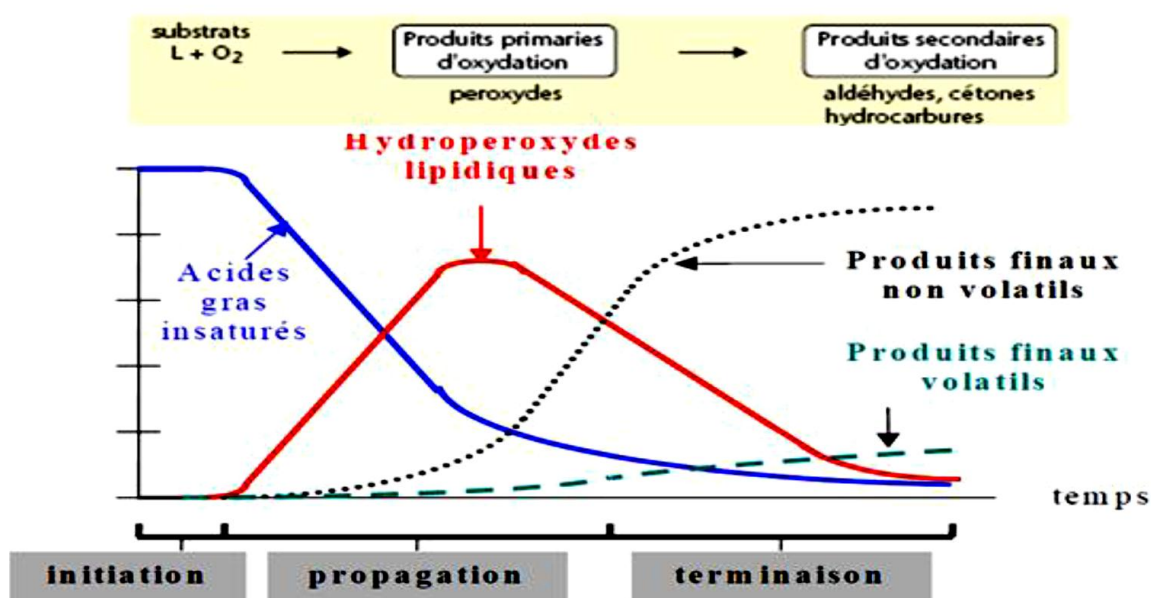


Figure16 : Schématisation de la cinétique d'oxydation des AGI (EYMARD, 2003)

#### IV.1.2.4.2. Photo-oxydation

C'est une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs, tels que les hémoprotéines ou la riboflavine (RIAHI et MARZOUKI, 2000). Deux situations peuvent se présenter : une photo-oxydation directe où la lumière joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation et où les mécanismes chimiques restent les mêmes ; une oxydation photo-sensibilisée se déroulant grâce à la présence nécessaire d'un agent photo-sensibilisateur (chlorophylle, certains colorants et certaines vitamines), qui active l'oxygène de l'air en le faisant passer de son état fondamental dit « triplet » à un état excité dit « singulet » ; cette énergie acquise permet à l'oxygène actif de se fixer directement sur l'AG sans passer par l'étape radicalaire (JUDDE, 2004).

#### IV.1.2.4.3. Oxydation enzymatique

Les deux enzymes principalement impliquées sont : la lipoxygénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un AGI selon une réaction stéréospécifique et aboutit à la formation d'hydroperoxydes. Elle agit spécifiquement sur les AG non estérifiés. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases (Figure 17). La cyclooxygénase est une lipoxygénase qui incorpore deux molécules d'oxygène au niveau d'un AG pour former des hydroperoxydes spécifiques. Les cyclooxygénase catalysent la formation in vivo des prostaglandines, thromboxanes et les lipoxygénases et celle des leucotriènes (EYMARD, 2003).

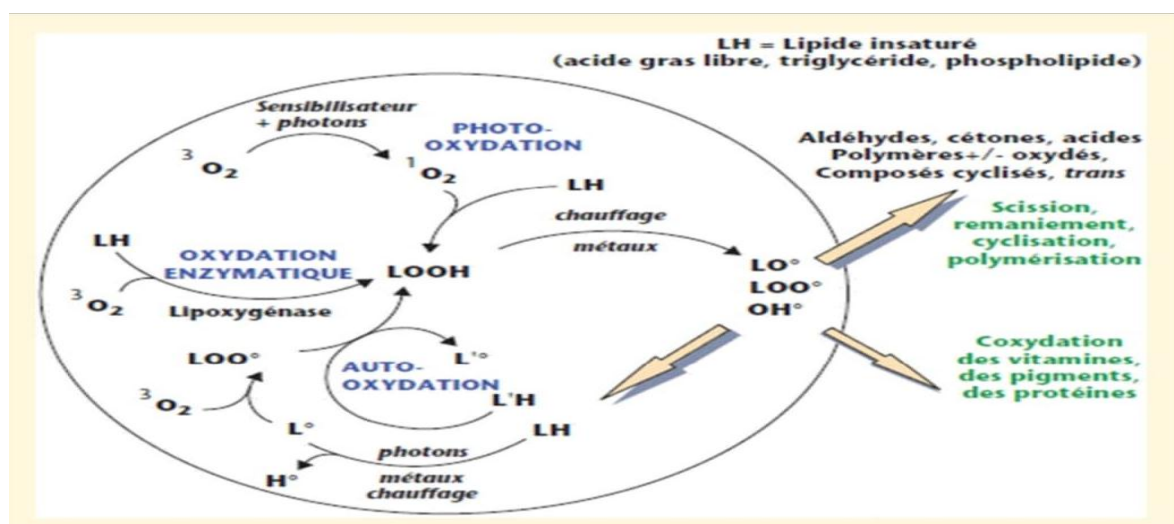
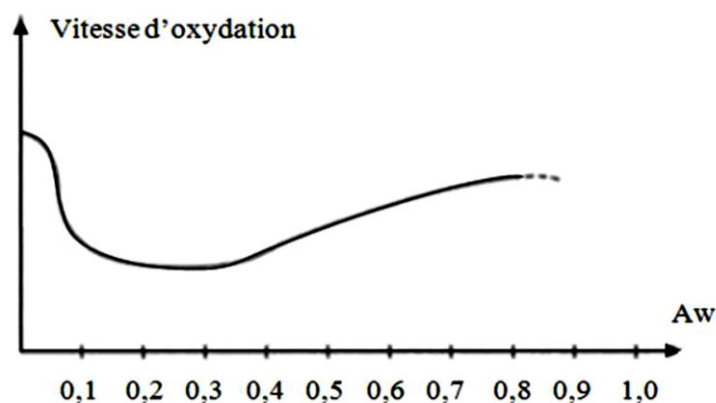


Figure 17 : Schéma des réactions d'oxydation des lipides (CUVELIER et MAILLARD, 2012).

#### IV.1.2.4.2. Facteurs influençant l'oxydation des lipides

La teneur en oxygène est le premier facteur prépondérant car la molécule initie les réactions (*FRENOT et VIERLING, 2001*). Les aliments contiennent naturellement ou sous forme d'additif des molécules plus oxydables que les lipides, les tocophérols, l'acide ascorbique, etc. (agents antioxydants). Ces molécules permettent de stopper la phase de propagation de l'auto-oxydation et augmentent les cinétiques de réaction de terminaison pour protéger les acides gras de l'oxydation (*GRAILLE, 2003*).

La présence des métaux activateurs des oxydations tels que le fer, cuivre et manganèse, peut accélérer la décomposition des lipides (*GRAILLE, 2003*). De plus, du fait de leur dispersion, les acides gras libres sont plus sensibles à l'oxydation qui est accélérée par les lipases (*FRENOT et VIERLING, 2001*). Enfin, la vitesse d'oxydation des acides gras peut être suivie en fonction de l'activité de l'eau (Figure 18) : à une  $A_w < 0.1$ , l'oxydation est très élevée parce que l'oxygène insoluble dans l'eau est réactif en phase hydrophobe ; entre **0.2 et 0.3**, l' $A_w$  a une faible influence. La monocouche d'eau s'oppose au passage de l'oxygène jusqu'aux lipides et bloque l'oxydation ; entre **0.2 et 0.5**, les peroxydes actifs réagissent avec l'eau et peu avec les lipides. Les antioxydants solubles ont une action protectrice efficace ; à une  $A_w > 0.5$ , les catalyseurs métalliques diffusent vers les sites d'oxydation et la catalyse minérale exerce son plein effet ; enfin, à une  $A_w > 0.9$ , l'oxydation ralentit par effet de dilution (*FRENOT et VIERLING, 2001*).



**Figure 18 :** Vitesse d'oxydation et activité de l'eau (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

#### IV.1.3. Altération thermo-oxydative

Les CG alimentaires peuvent être soumis à différents types de traitements thermiques, aussi bien au stade de raffinage, qu'au stade de l'utilisation ménagère ou industrielle (friture),

en présence d'air, cela se traduit par nombreuses transformations et modifications chimiques. Celles-ci résultent de la destruction des liaisons insaturées, de l'addition d'oxygène aux molécules, de la scission des TG en AGL et en AG à courte chaîne (*GRANDGIRARD, 1992*).

#### **IV.1.2.1. Différents produits d'altération thermo-oxydative**

Lors des fritures, une multitude de réactions cause une série de changements physiques et chimiques. En présence de l'oxygène, de l'humidité de l'aliment et des hautes T°, l'huile subit des réactions d'altération : l'hydrolyse provoquée par l'eau et l'oxydation provoquée par l'oxygène et la chaleur. Toutes ces réactions extrêmement complexes provoquent la formation de nombreux produits (*CHIAVARO et al, 2010*) : les produits primaires sont des produits très instables et très réactifs, ils se forment à partir de la réaction d'auto-oxydation, se sont donc des radicaux peroxydes, des hydroperoxydes et des radicaux libres. La scission des produits primaires de l'oxydation conduit à la formation des composés secondaires souvent volatils tels les aldéhydes et des composés non volatiles y compris les composés polaires et non polaires (*EYMARD, 2003*).

# *Partie expérimentale*

---

# *Matériel et méthodes*

---

## I. Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude consiste à déterminer la stabilité thermo-oxydative d'une huile raffinée 100% soja et une huile raffinée 100% tournesol commercialisées sous les appellations : « La Belle » et « Fleurial » en utilisant un appareil Rancimat. Ces huiles sont utilisées dans la cuisson et les fritures notamment que ce soit dans les ménages ou dans les industries alimentaires.

## II. Conduite expérimentale

### II.1. Echantillonnage

Les échantillons sont des huiles de consommation humaine et notre choix est porté sur les deux huiles (soja et tournesol) les plus répandues sur le marché et les plus utilisées dans la cuisson et les fritures (*annexe I*). Ces huiles ont été achetées chez des commerçants à «AZAZGA- Tizi-Ouzou » ; elles sont conditionnées dans un emballage en matière plastique (PET).

**Tableau XI** : Présentation des huiles étudiées.

Ech.	Composition	Entreprise	Conditionnement	Délais de conservation
Huile « La Belle »	100% Soja	C.O.G.B/ La Belle <i>spa</i> Bejaïa, Algérie.	Bouteille en plastique(PET) transparente de 5 litres.	F : 26-04-2022 E : 25-04-2024
Huile « Fleurial »	100% Tournesol	<i>spa</i> Cévital Bejaïa, Algérie	Bouteille en plastique(PET) transparente de 1.8 litres.	F : 20-03-2022 E : 19-03-2024

### II.2. Détermination de la composition en acides gras (*A.F.N.O.R ISO 5509,1978*).

L'analyse des acides gras est réalisée à l'aide de la CPG.

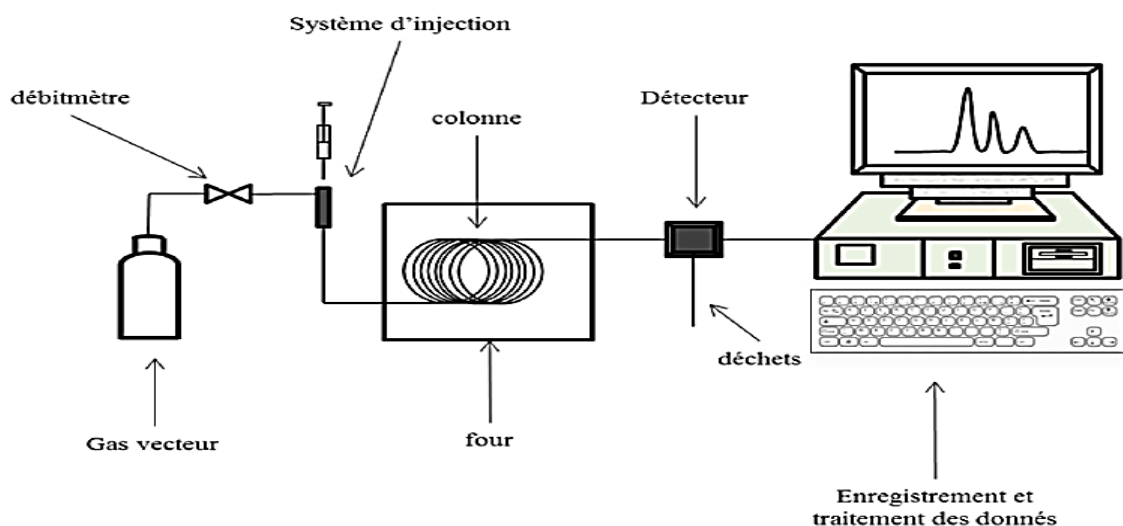
La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est un procédé de séparation des constituants d'un mélange. Elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène.

De toutes les méthodes analytiques instrumentales, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité et par là elle occupe une position dominante, d'ailleurs, tous les laboratoires sont équipés de cet appareil (*ROUESSAC et ROUESSAC, 2000*).

### II.2.1. Principe

Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première.

L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation (*Figure 19*).



**Figure19** : Schéma général du chromatographe en phase gazeuse.

### II.2.2. Mode opératoire

La chromatographie directe des AG n'est pas toujours possible en raison de leurs températures d'ébullition trop élevée et de leurs instabilités thermiques. Généralement les acides gras sont analysés sous forme estérifiée. Cette transformation chimique permet d'abaisser leurs points d'ébullition et d'obtenir ainsi des dérivés thermostables. Le flux du gaz vecteur entraîne la migration des AG méthylés à travers la colonne chromatographique.

L'hexane, n'ayant pas d'affinité pour la phase stationnaire, migre plus rapidement tandis que les AG méthylés migrent plus tardivement, en fonction de leur temps de rétention. Les AG sont identifiées grâce à l'utilisation de standards. (*BENTAYEB, 2012*)

### II.2.2.1. Transformation des acides gras en esters méthyliques

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) consiste, après formation d'esters méthyliques des acides gras, à les entraîner à travers une colonne contenant un liquide inerte à une haute température, de telle sorte que selon le partage entre le gaz entraîneur et le liquide, les divers esters sortent de la colonne à des moments différents.

### II.2.2.2. Chromatographie des esters méthyliques

L'analyse des esters méthyliques est réalisée à l'aide du chromatographe Chrompack CP 9002 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La teneur en chacun des AG est exprimée en pourcentage par rapport à l'ensemble des AG existants dans l'échantillon d'huile analysée.

**Tableau XII :** Conditions opératoires pour les esters méthyliques.

<b>Chromatographe</b>	<b>Chrompack CP 9002</b>
Détecteur	FID
Injecteur	SPLIT 1/100
Gaz vecteur	Azote
Colonne capillaire DB23	50% Cyanopropyl
Longueur	30m
Diamètre intérieur	0.32 mm
Epaisseur	0.25 µm
Température d'injecteur	250 C°
Détecteur	280 C°
Four	190 C°
Quantité injectée	0,1 ul
Vitesse du papier	0.5 cm/mn

### *Réactif :*

- KOH méthalonique 2N ;
- Méthanol sulfurique à 1% ;
- Acide margarique (C<sub>17</sub>) ;
- Chloroforme ;
- Sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ;
- Hexane.

### *Préparation des esters méthyliques :*

- Mettre 1ml d'huile dans un ballon. Ajouter 50ml de méthanol sulfurique a 1% puis raccorder au réfrigérant, chauffer et maintenir l'ébullition pendant 25 minutes ;
- Verser 30ml de l'eau distillée par le haut du réfrigérant et ajouter 0.2g d'acide ; margarique (C<sub>17</sub>), agiter et laisser refroidir ;
- Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décantier ;
- Rincer le ballon avec 20ml d'eau puis avec 20ml de chloroforme, agiter énergiquement pour séparer les deux phases ;
- Récupérer la phase organique dans une deuxième ampoule à décantier et reprendre le rinçage avec 20ml de chloroforme ;
- Recueillir la phase organique dans la seconde ampoule ;
- Filtrer sur papier filtre contenant le sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) comme agent de dessiccation pour éliminer les traces d'eau ;
- Evaporer le solvant à l'aide d'un « Rota- vapor » jusqu'à disparition complète du solvant ;
- Reprendre dans un solvant approprié et injecter dans l'appareil de CPG.

### *Injection :*

- Prélever, a l'aide d'une seringue de 10ul, 1ul de la solution obtenue ;
- Injecter et démarrer la programmation ;
- Rincer la seringue a l'hexane.

### II.3. Test d'oxydabilité accéléré ou test de Rancimat

Rancimat est un instrument automatisé qui mesure la conductivité des acides gras de faible poids moléculaire produits lors de l'auto oxydation des lipides à 100°C ou plus. Le principe de la détermination de la conductivité dans le test de Rancimat est basé sur la mesure de la résistance de la solution des acides volatils récupérés. Cet appareil peut déterminer à la fois le temps d'induction du lipide et l'effet antioxydant des différents antioxydants. (SUN *et al.* 2011).

Le test de Rancimat offre l'avantage de suivre plusieurs échantillons en parallèle, avec des durées d'analyses réduites, et de déterminer automatiquement la stabilité à l'oxydation des huiles et des graisses, sans l'utilisation de réactifs nuisibles à l'environnement et sans titrages fastidieux, que ce soit dans des échantillons huileux ou graisseux. Cependant, ce test est peu représentatif des conditions normales de stockage. Aussi faut-il interpréter les résultats de ce test avec précaution, ils doivent surtout être utilisés en vue de comparer les stabilités oxydatives des matières grasses entre elles (RAHMANI, 2007).



Figure 19 : Appareil «743 Rancimat Metrohm».

#### II.3.1. Principe

Le principe consiste à vieillir prématurément une quantité de la matière grasse par décomposition thermique à une température bien déterminée sous un bullage intensif d'air.

Les produits de dégradation (acides organiques) de cette oxydation poussée sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée, dans laquelle est immergée une électrode de mesure de la conductivité (figure 20)(RAHMANI *et* SAAD, 1989).

Le temps de résistance au stress oxydatif est déterminé par conductimétrie ; il correspond au temps d'induction au test Rancimat (T.I.R.), appelé aussi « période d'induction PI ». Le temps d'induction est présenté sous forme de graphes grâce à un logiciel spécial. La fin de celle-ci est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement ; cette augmentation accélérée est provoquée par l'accumulation d'acides gras volatils produits au cours de l'oxydation.

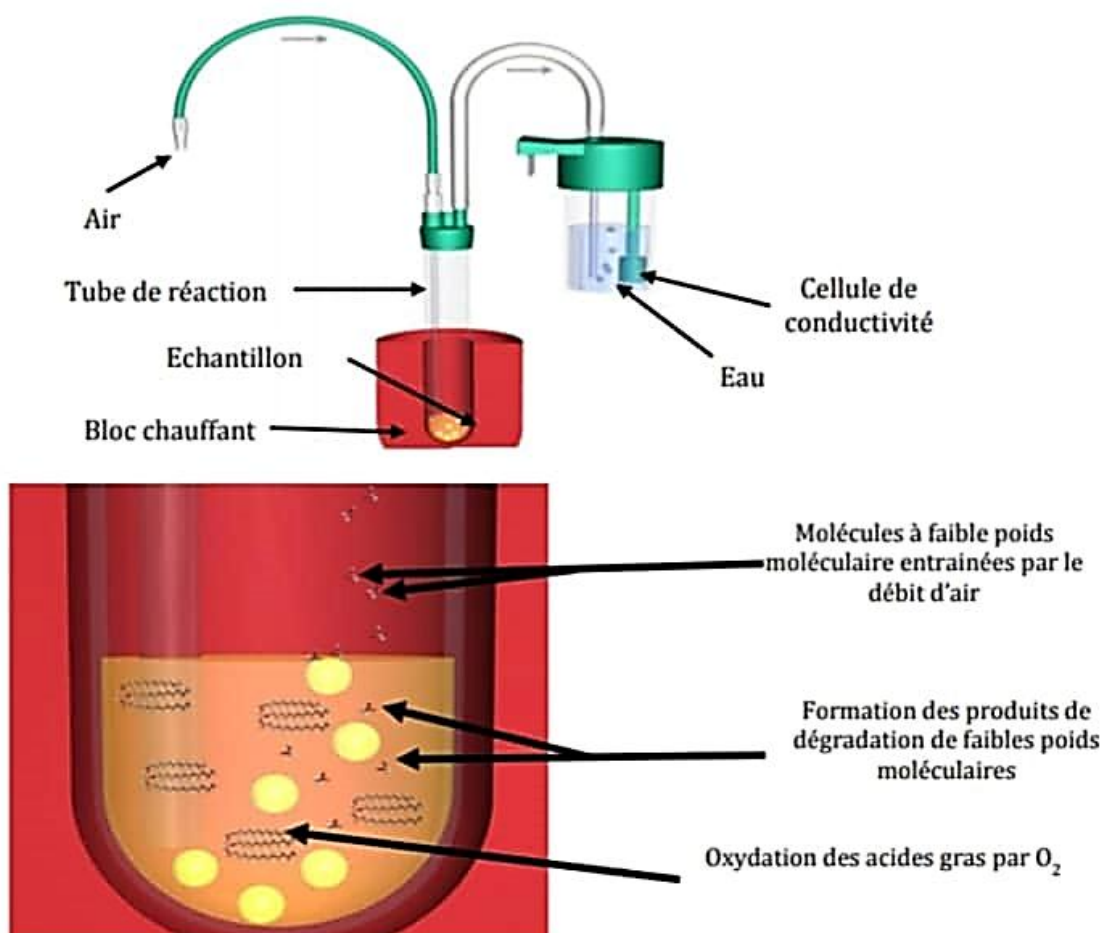


Figure 20 : Fonctionnement du « Rancimat ».

### II.3.2. Mode opératoire

Un échantillon de 3 g de chaque huile est placé dans un bloc de chauffage de Rancimat. La température est réglée à  $110^{\circ}C$ , le débit d'air est fixé à 20 l/h, et les composés volatils

libérés pendant le processus de dégradation sont rassemblés dans une cellule contenant 60 ml d'eau distillée dans laquelle est immergée une électrode de la mesure de la conductivité électrique. La fin de la période d'induction est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement. Les temps d'induction ont été imprimés automatiquement par le logiciel de l'appareil.

Ces analyses ont été effectuées au centre de la recherche scientifique en analyses physico-chimique (CRAPC) de Tipaza.

# *Résultats et discussion*

---

### I. Résultats et discussion

#### I.1. Composition en acides gras des huiles

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. La CPG est la technique usuelle dans l'analyse des huiles. Elle permet d'opérer la séparation de composés volatils de mélanges très complexes et une analyse quantitative des résultats à partir d'un volume d'injection réduit (*OLLE, 2002*).

Les AG sont considérées comme un code génétique des huiles. Ce sont les constituants majoritaires des huiles avec lesquels on peut identifier leurs natures (*OLIVIER et al, 2003*).

Les acides gras étant les constituants essentiels des TAG, c'est par leur connaissance que l'analyste peut déterminer les caractéristiques d'identité des corps gras, selon la présence ou non de certains acides gras et les proportions des acides gras entre eux. (*KARLESKIND et WOLFF, 1992 ; OLLE, 2002*).

Les teneurs en AG obtenues par la chromatographie en phase gazeuse des huiles fraîches analysées sont consignées dans le *tableau XIII et (Annexe 02)*.

**Tableau XIII** : Composition en acides gras des huiles testées (% des AG totaux).

Huile	100% soja	100% tournesol
<b>Acide palmitique (C16 :0)</b>	10.756	06.481
<b>Acide stéarique (C18/0)</b>	04.446	03.889
<b>Acide oléique (C18 :1 n-9 cis)</b>	25.231	23.467
<b>Acide oléique (C18 :1 n-7 cis)</b>	01.437	0.663
<b>Acide linoléique (C18 :2)</b>	50.997	64.765

<b>Acide linoléique (C18 :3)</b>	05.123	00.000
<b>Acide arachidique (C20 :0)</b>	00.448	00.000
<b>Acide béhénique (C22 :0)</b>	00.538	00.732
<b>∑ AGS</b>	16.189	11.103
<b>∑AGI</b>	82.771	88.896
<b>AGI/AGS</b>	05.112	08.005
<b>∑AGMI</b>	26.650	24.130
<b>∑AGPI</b>	56.120	64.765
<b>AGPI/AGMI</b>	2.105	2.684
<b>ω6/ω3</b>	9.953	/

Les AG identifiés ont un nombre de carbones allant de 16 (acide palmitique, C16 :0) à 22 (l'acide behénique C22 :0). Aucun AG *trans* n'a été détectée dans « nos » huiles fraîches. Par contre, les *cis* oléique (C18 :1 n-7) et *cis* oléique (C18 :1 n-9) notamment ont été détectés.

Comme est prévu, on remarque la prédominance de certains AG par rapport à d'autres. Pour les deux huiles testées dans notre étude, deux AG sont majoritaires : le *cis* oléique (C18 :1 n-9) et surtout le linoléique (C18 :2). L'acide linoléique est abondant dans l'huile de soja et absent dans celui de tournesol. Le palmitate (C16:0), le linoléique (C18:3) et le stéarate (C18:0) sont les trois AG qui viennent juste après. Pour les autres AG, l'acide oleique (C18:1 n-7, *cis*), l'acide arachidique (C20 :0), et l'acide behénique (C22:0), considérés comme AG mineurs, de faibles teneurs ont été enregistrées dans les deux huiles, nos résultats sont similaires à ceux rapportés par d'autres auteurs (*THURGOOD et al.2007; CORDEIRO et al.2013; SARKAR et al.2015 ; KOZLOWSKA et al.2018*).

Au contraire, la teneur en acide linoléique dans les études de tournesol d'*ASNAASHARI et al. (2015)* était inférieur à celui obtenu dans la présente étude.

ZAMBIAZI *et al.* (2007), l'étude des huiles de tournesol a trouvé de plus petites quantités d'acide oléique (15,26 %) et des teneurs plus élevées en acide linoléique (71,17 et 70,69%) par rapport aux résultats démontrés dans notre recherche.

Les différences dans la composition en acides gras de l'huile de tournesol et de l'huile de soja sont principalement déterminées par le génotype de la plante et les conditions environnementales, en particulier la température, l'approvisionnement en eau et plus généralement les conditions agro-climatiques (CASTRO *et LEITE* 2018).

Selon le *codex alimentarius*, le tournesol classique renferme une teneur minimale de 60% d'acide linoléique. Ce seuil est important pour son emploi en margarinerie (MERRIENE *et al.*, 2005).

Les résultats obtenus sur « nos » huiles corroborent ceux des huiles rapportées par KARLESKIND *et WOLFF* (1992) ; de plus, ces valeurs sont proches de celles enregistrées par HOCINI(2013) qui a travaillé sur l'huile de tournesol de même que les données rapportées par l'ITERG, (2012).

Les teneurs en AG obtenues par MORIN *et al.*, (2012) des deux huiles soja et tournesol illustré dans les tableaux IV et VII dans le chapitre II (Les huiles végétales) dans la partie bibliographique sont similaire aux valeurs obtenus dans notre étude.

Les huiles végétales sont riches en acides gras insaturés, en particulier les acides gras monoinsaturés et polyinsaturés. Ils peuvent rendre les huiles sensibles à l'oxydation (MANNEKOTE *et KAILAS* 2012 ; SARKAR *et al.* 2015). Il est connu que la présence de deux doubles liaisons dans la structure des acides gras peut provoquer une oxydation 10 à 40 fois plus rapide qu'en présence d'une double liaison (SZTERK *et al.* 2010).

Le niveau plus élevé d'acides gras insaturés dans l'huile de tournesol que l'huile de soja, en particulier l'acide linoléique, le rend plus sensible au processus d'oxydation. Par conséquent, l'ajout d'antioxydants peut être l'un des moyens d'inhiber l'auto-oxydation de l'huile.

Les sommes AGS et AGI varient entre les huiles. Pour l'huile de soja une teneur élevée en AGS a été enregistrée ; ces derniers ne représentent que le 1/5 par rapport aux AGI (le C18 :1 et le C18 :2 sont les AG majoritaires) ; les AGS sont représentés par le C16:0 et C18:0.

L'huile de tournesol est très riche en AGI et principalement le C18 :2 ; ces AGI, sont majoritaires ; les AGS ne représentent que le 1/8 par rapport aux AGI, principalement représentés par le C16:0.

Le rapport AGI/AGS de l'huile de tournesol est supérieur à celui de l'huile de soja ; cette différence est due principalement à la différence variétale.

La teneur en pourcentage d'acides gras saturés (AGS) dans l'huile de tournesol s'élevait à 11,103%, tandis que la valeur obtenue pour l'huile de soja était légèrement plus élevée (6,189%). On peut également noter que la teneur en acides gras monoinsaturés (AGMI) 26,650% dans l'huile de soja est légèrement supérieure par rapport à sa teneur en huile de tournesol (24,130%), tandis que la teneur en acide gras polyinsaturés (AGPI) était inférieure (56,120%) par rapport à sa teneur en huile de tournesol (64,765%). Ces valeurs étaient en accord avec celles trouvées par *CHOWDHURY et al. (2007)*. Cependant, *VERONEZI et al. (2014)* ont rapporté une teneur plus élevée en AGMI et un pourcentage similaire d'AGPI dans l'huile de tournesol par rapport à nos études.

La composition en AGS de l'huile de tournesol se rapprochent de celle trouvée par *HOCINI (2013)*. Cependant, l'huile analysée par cette dernière se distingue de la « notre » par sa teneur en C18 : 3 ; ceci peut s'expliquer par la différence variétale ou à la sensibilité du chromatographe utilisé dans cette détermination.

Bien que la teneur en acides gras saturés dans les huiles végétales soit souhaitable pour améliorer leur stabilité oxydative, mais en tenant compte des propriétés nutritionnelles des huiles, leur présence n'est pas souhaitable, car elles peuvent contribuer à augmenter la concentration en lipoprotéines de faible densité et en cholestérol plasmatique (*WILKE et CLANDININ, 2005*).

La stabilité oxydative d'une huile dépend d'abord de sa composition en acides gras et ensuite du nombre d'insaturations selon une progression pratiquement exponentielle (non linéaire) avec un facteur multiplicatif de l'ordre de 100 pour l'acide linoléique (3 insaturations) comparée à l'acide oléique mono-insaturé (*MORIN et al., 2012*).

La position des AGPI (C18:2 et C18:3 notamment), dans la structure des TAG affecte leur oxydabilité. L'emplacement de ces AG réactifs à la position externe (Sn-1 et Sn-3) augmente leur altération (*MIYASHITA et al. 1990*).

### I.2. Test d'oxydation accéléré (ou détermination de la stabilité à l'oxydation ou test au Rancimat)

La stabilité oxydante est un paramètre important dans l'évaluation de la qualité physico-chimique des CG ; elle donne une bonne évaluation de leur susceptibilité à la dégradation oxydante ; celle-ci est la cause principale de leur changement (*APRICIOA et al. 1999*).

L'oxydation réduit notamment la durée de conservation des aliments, dégrade sa palatabilité, altère sa fonctionnalité et sa qualité nutritionnelle (*HIDALGO et al, 2006*).

La mesure de la stabilité oxydative peut être évaluée par les méthodes dites d'accélération de l'oxydation, dont les divers paramètres expérimentaux sont établis. Certains paramètres peuvent induire une élévation de température, de pression et/ou du débit d'air (oxygène) à travers l'échantillon.

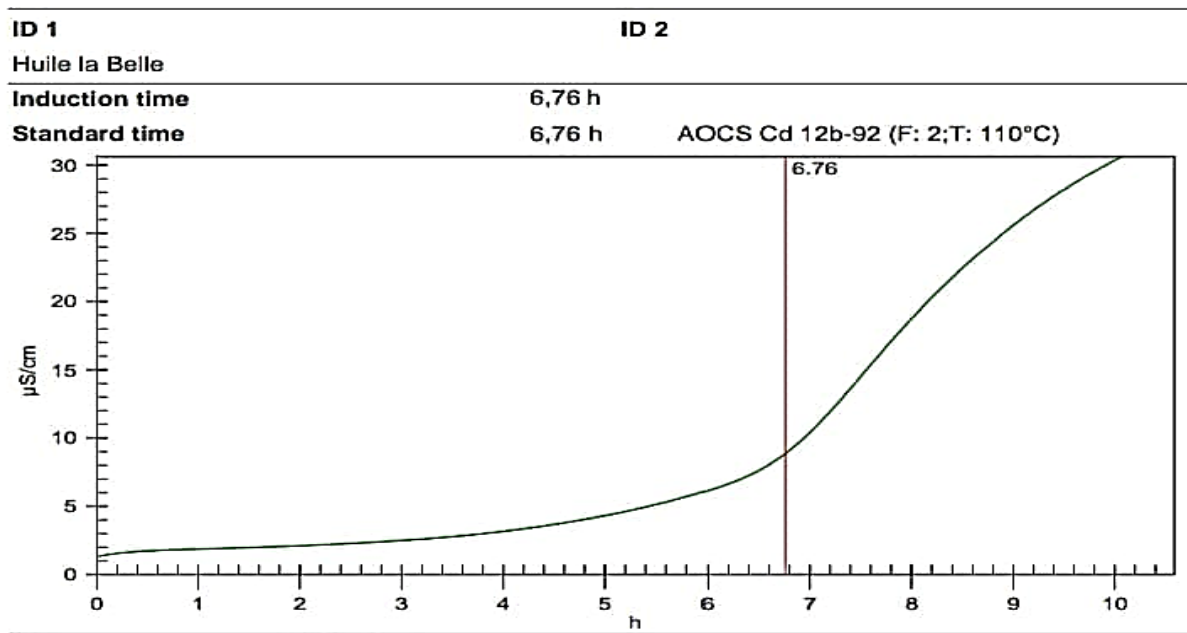
Parmi les méthodes d'accélération de l'oxydation pour la détermination de la stabilité oxydative, on cite le test Rancimat (*MOSEY, 2009*). Ce test peut prédire la stabilité oxydative de l'huile et par conséquent sa durée de conservation (*HIDALGO et al, 2006*).

*L'AEUBLI et BRUTTEL (1986)* ont comparé la méthode Rancimat à celle de l'oxygène actif dans la détermination de la stabilité oxydative des matières grasses et des huiles. Ils ont conclu que ces méthodes donnent les mêmes résultats ; mais, la méthode Rancimat est plus intéressante car elle ne nécessite pas une préparation préalable de l'échantillon. En raison de sa facilité d'utilisation et de la reproductibilité des résultats donnés, le test Rancimat est très utilisé pour déterminer la stabilité des huiles (*MENDEZ et al. 1996*).

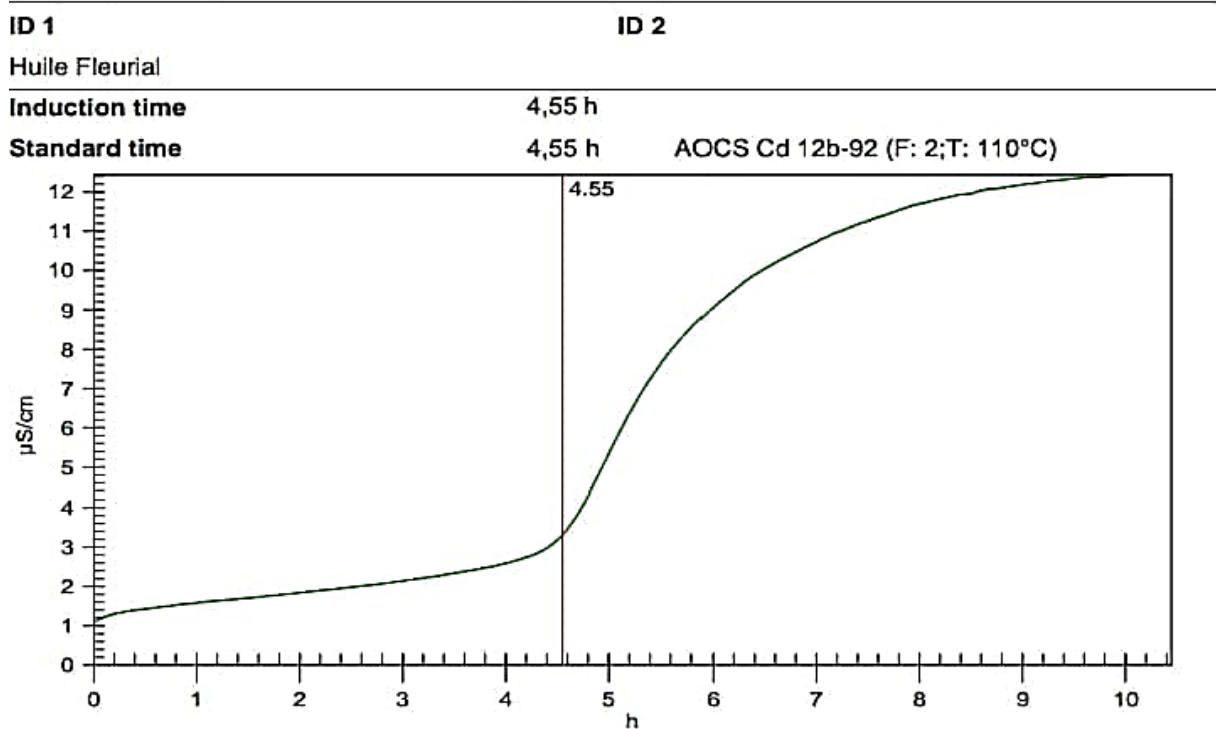
Les résultats du test de Rancimat des huiles analysées dans notre étude sont illustrés par les *figures* intégrées dans *l'annexe 3*. Ces figures se présentent sous forme de graphes représentant le temps d'induction en fonction de la conductivité ; le graphe se présente sous forme d'une fonction parabolique. Cette allure est expliquée d'après *ARAIN et al. (2009)* par le fait que les produits de dégradation volatiles sont piégés dans l'eau distillée induisant ainsi l'augmentation de sa conductivité.

La période d'induction est déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe de conductivité : la courbe présentée dans la *figure 22* concerne l'huile raffinée 100% soja (« la

Belle ») et le courbe illustré par la *figure23* concerne l'huile raffinée 100% tournesol (« Fleurial »).



**Figure 22 :** Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de l'huile « La Belle » (100%soja).



**Figure23 :** de la stabilité oxydative au test Rancimat de l'huile « Fleurial » (100% tournesol).

Les résultats obtenus pour l'oxydabilité accélérée sont résumés dans le *tableau XIV*; la stabilité est exprimée en période (ou temps) d'induction d'oxydation P.I.

**Tableau XIV** : Temps d'induction au Rancimat des huiles étudiées

Huile	P.I. (h)
« La Belle »(100% soja)	6.76
« Fleurial » (100% tournesol)	4.55

*Ces valeurs représentent une seule répétition*

A l'issu de ces résultats, nous pouvons dire que le processus d'oxydation se fait en deux périodes : la période d'induction se caractérise par une faible absorption de l'oxygène et pendant laquelle les peroxydes se forment ; la deuxième caractérise par une absorption rapide de l'oxygène pendant laquelle les peroxydes non seulement se forment mais se décomposent ensuite sous l'effet d'une température élevée. Au cours de cette période, des produits tels que les aldéhydes, les cétones et les acides gras à chaîne courte se forment ; ces substances sont à l'origine d'une altération de l'odeur et de la saveur (*HIMED, 2011*).

C'est la durée du temps d'induction qui renseigne sur la stabilité d'un lipide. Plus le temps d'induction est long, plus le lipide est stable (*SUN et al, 2011*). Dans notre cas, la durée d'induction de l'huile « La Belle » est de 6.76h, tandis que celle de l'huile « Fleurial » n'est que de 4.55h et cela nous renseigne que le temps d'induction de l'huile « LaBelle » est plus long que le temps d'induction de l'huile « Fleurial », autrement dit, l'huile de soja « LaBelle » est plus stable que l'huile de tournesol « fleurial » qui est plus sensible aux réactions d'oxydation. Le temps d'induction de l'huile de tournesol analysée dans notre étude est nettement inférieur à celui rapporté par l'institut européenne des corps gras (ITERG) qui est en moyenne de 10,6 heures pour l'huile de tournesol (*KARLSKIND, 1992*). Cette différence serait probablement due à la différence variétale, le raffinage appliqué et les conditions de conditionnement. Toutefois, nos résultats sont proches aux résultats obtenus par *GHARBY et al, (2014)* qui ont enregistré une période d'induction de 5,30h pour l'huile de tournesol dans les mêmes conditions que notre présente étude (110 °C et 20 L/h).

*KECILI et TRACHE, (2014)* ont analysés les huiles de même marque que les notre dans des conditions différentes (98°C et 10L/h), leur résultats (14.05h pour l'huile de soja et 8.27h

pour l'huile de tournesol) semble supérieure aux valeurs obtenus dans notre étude, et cela est due à la température élevée appliqué lors de notre expérience.

L'huile de soja est la plus résistante au phénomène d'oxydation. Ainsi, cette huile résisterait mieux lors de son utilisation dans la cuisson et la friture. Cette stabilité oxydative importante pourrait être due à sa composition en AG ; cette huile a une teneur élevée en AGS par rapport à l'huile de tournesol. Il a été admis que les AGS ne sont pas réactifs, contrairement aux AGPI. D'après *FARMANI et al. (2007)*, l'huile qui contient une plus grande teneur en AGS et une moindre teneur en AGI possède une période d'induction la plus longue.

L'oxydation ne concerne pas uniquement les AGI, mais également les substances qui les accompagnent, telles que la vitamine E et autres tocophérols, tocotriénols,  $\beta$ -carotène, stérols et antioxydants (*FRANKEL, 2005 ; McCLEMENTS et DECKER, 2008*). Cependant, au-delà d'une concentration optimale, l' $\alpha$ -tocophérol, par exemple, peut initier l'auto-oxydation d'acides gras insaturés. La vitesse de peroxydation de ces derniers augmente avec la teneur en tocophérol après passage par une valeur minimale. Pour des raisons structurales, ce phénomène est beaucoup moins marqué pour l'isomère  $\gamma$  (*MORIN, 2012*). Ceci est confirmé par *GOUDINEAU (2010)* lors d'une étude expérimentale, qui consiste en l'ajout de différentes concentrations d' $\alpha$ -tocophérol pour l'huile de soja. Cet auteur a remarqué une diminution du temps d'induction de 20 minutes suite à l'incorporation de 150 ppm d' $\alpha$ -tocophérol.

Le pouvoir vitaminique (en  $\alpha$ -tocophérol équivalent) de l'huile de tournesol et de soja est de 45 à 110 et 10 à 40 respectivement pour 100g d'huile (*MORIN et al, 2012*). Ceci peut également justifier la résistance de l'huile de soja et la sensibilité de l'huile de tournesol à l'oxydation. Ainsi, l' $\alpha$ -tocophérol peut influencer sur la PI par son comportement typiquement pro-oxydant.

Par ailleurs, la présence même sous forme de traces des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.) Peut influencer la PI ; ces métaux favorisent la décomposition des hydroperoxydes.

Le conditionnement et le type de raffinage peuvent, également, influencer la PI. *GOUDINEAU (2010)* suggère que le raffinage chimique détruit ces molécules insaponifiables à un degré plus que le raffinage enzymatique ; les huiles raffinées selon ces procédés ont enregistré des périodes d'induction de 14,80h contre 14,14h respectivement.

# ***Conclusion et perspectives***

---

### Conclusion et perspectives

Ce travail a été mené dans le but de déterminer et comparer la stabilité thermo-oxydative de deux huiles raffinées largement utilisées dans la cuisson et les fritures notamment. La sensibilité ou résistance thermo-oxydative a été évaluée par la détermination du profil en acides gras par chromatographie en phase gazeuse (CPG) le test d'oxydation accéléré (test au Rancimat).

Il découle des résultats obtenus dans notre étude que l'huile de soja de marque « LaBelle » résiste mieux au phénomène thermo-oxydatif que l'huile de tournesol « Fleurial ». La particularité de l'huile de tournesol « Fleurial » est sa richesse en AGI (plus de 85%) dont 60% sont des AGPI. Il a été admis que la stabilité oxydative des huiles, dépend en particulier de leur teneur et de leur composition en AGI. Les huiles les plus insaturées (cas de l'huile de tournesol) seront les moins stables à l'oxydation, et ce d'autant plus que le nombre de doubles liaisons sur les AG est élevé.

Il serait judicieux de compléter cette étude en

- utilisant d'autres analyses comme : la détermination de la teneur en  $\alpha$ -tocophérol (vitamine E) à l'aide de la chromatographie haute performance (HPLC) ; la détermination de la teneur en métaux lourds à l'aide de la spectrophotométrie de masse à absorption atomique ; la détermination du taux de composés polaires ; la détermination de pureté à l'aide d'un réfractomètre.

- évaluant les autres marques d'huiles de table commercialisées en Algérie par le test au Rancimat.

# ***Références bibliographiques***

---

### A

- ❖ **ADRIAN J. DAUVILLIER P. POIFFAIT A. et POTUS J. (1998).** Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaires. Lavoisier, Edition : Tec & doc. pp : 100-110.
- ❖ **ANONYME 1. (2006).** Huile de tournesol. ([www.meilleurduchef.com](http://www.meilleurduchef.com))
- ❖ **ANONYME 2. (2011).** INRA-carrefours de l'innovation agronomique 9 juin 2011
- ❖ **ANONYME 3. (2008).** Par groupe du lipide huilerie du France, les huiles végétales consommation directe.7-9 Azoulay. Paris, p259-266
- ❖ **ALAIS C. LINDEN G. et MICLO L. (2003).** Biochimie alimentaire. 5ème édition MASSON, Paris. pp : 57 - 248.
- ❖ **ALAIS C. LINDEN G. et MICLO L. (2008).** Les lipides. In : Biochimie alimentaire. 6ème édition de l'abrégé : Dunod, Paris. pp : 52-240.
- ❖ **ALUYOR E.O et ORI-JESU M. (2008).**The use of antioxidants in vegetable oils. African Journal of Biotechnology, 7(25), 4836-4842.
- ❖ **APARICIO R. RODA L. ALBII M.A. et GUTIERREZ F. (1999).** Effect of Various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (47), pp : 4150 – 4155.
- ❖ **ARAIN S. SHERAZI S.T.H., BHANGER M.I., TALPUR F.N. et MAHESAR S.A.(2009).**Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. Thermochemica Acta, (484), pp: 1 – 3.

### B

- ❖ **BALLERINI, D. (2006).** Les biocarburants: Editions TECHNIP.
- ❖ **BAUER, W. J., Badoud, R., Loliger, J., and Etournaud, A. (2010).** "Sciences technologie des aliments," 1ed/Ed.
- ❖ **BENCHOUCHA R. (2011).** Les lipides. In : Biochimie. p107.
- ❖ **BENTAYEB S. (2012).** Profil en acide gras de certains produits alimentaires commercialisés en Algérie, Intérêt nutritionnel et risque sur la santé. Thèse de doctorat. Ecole National Supérieure Agronomique. El harrach, Alger.
- ❖ **BERK, Z. (1993).** Technologie de production de farines alimentaires et de produits protéiques issus du soja: Food & Agriculture Org.

- ❖ **BONNEFIS C.S. (2005).** Effets biologiques des peroxydes et approche de la participation des aliments composés à leur apport chez le chien et le chat. Thèse de doctorat. Université Paul-Sabatier de Toulouse, France.
- ❖ **BODJOLLE-D'ALMEIDA. (2018).** Intérêt des plantes issues de la biodiversité brésilienne et africaine dans les soins capillaires Université d'Aix-Marseille –Faculté de Pharmacie p 15.

### C

- ❖ **CASTRO C, LEITE RMVBC. (2018).** Main aspects of sunflower production in Brazil. *OCL*. pp: 1–11.
- ❖ **CORDEIRO AMTM, MEDEIRO ML, SILVA MAAD, SILVA IAA, SOLEDADE LEB, SOUZAAL, QUEIROZ N, SOUZA AG. (2013).** Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts. *J Therm Anal Calorim*. pp: 827–832.
- ❖ **CHEFTEL H. et CHEFTEL J-C. (1977).** Les principaux systèmes biochimiques alimentaires comportement au cours des traitements in introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 252 – 254.
- ❖ **CHEKROUN, N(2013).** Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales: huile Afia. Mémoire du master en chimie. université Abou Bekr Belkaid . Telemcen - Algérie.
- ❖ **CHOWDHURY K, BANU LA, KHAN S, LATIF A. (2007).** Studies on the fatty acid composition of edible oil. *Bangladesh J Sci Ind Res*. pp: 311–316.
- ❖ **CLEMENTE T, CAHOON EB. (2009).**Soybean oil: genetic approaches for modification of functionality and total content. *Plant Physiol*. pp: 1030–1040.
- ❖ **CODEX-ALIMENTARUS, (1992).** Normes codex pour les graisses et les huiles d'origine végétales. In:Graisses, Huiles et Produits dérivés volume (8), FAO/OMS, Rome. pp : 9 – 71.
- ❖ **COSSUT, E. (2002).** Les Corps Gras: Entre Tradition et Modernité.
- ❖ **COSSUT J., HUMBERT S., DEFRENNE B., ROELSTRAETE L., DESMEDT C., VANUXEEM M., FERROUL M., GARNET S., VIDAL D. (2002).**Les Corps Gras: Entre Tradition et Modernité. Projet réalisé dans le cadre du DESS QUALIMAPA. Lille: Université des sciences et technologies de Lille. pp : 33-35.

- ❖ **CUVELIER et CABARAUX J.F. (2004).** Acide gras : nomenclature et sources alimentaires. Formats PDF, ([http://www.facmv.ulg.ac.be /amv/articles/2004-148-3-pdf](http://www.facmv.ulg.ac.be/amv/articles/2004-148-3-pdf))
- ❖ **CUVELIER M.E., et MAILLARD M.N. (2012).** Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 19(2), 125-132.

### D

- ❖ **DEBRUYNE, I.(2001).** Soja: transformation et aspects industriels. *Techniques de l'ingénieur*. F6030. pp: 1-12
- ❖ **DENISE J. (1992).** Raffinage des corps gras. In : "Manuel des corps gras ", Paris. ISBN : - 85206- 662-9. P. 789- 88.
- ❖ **DEVILLERS,P .H., THEBAULT,J .,MATHELLIER ,B.,JADEU ,L.,LABAU,M.P .,JOLY ,X.,BOSQUE,F .,BADEY ,L.,JOLIBERT,F.(2010).** Huiles végétales. *JTERG*. 8-70.
- ❖ **DJADOUNI S. (2011).** Influence de l'hexane acidifié sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive assistée par micro-ondes. Mémoire Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Faculté des sciences, Département de chimie
- ❖ **DORE, C., and VAROQUAUX, F. (2006).** "Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées," Inra
- ❖ **DRIDI W. (2016).** Influence de la formulation sur l'oxydation des huiles végétales en émulsion eau-dans-huile. Thèse de doctorat en chimie physique. Ecole doctorale des sciences chimiques. Bordeaux-Carthage. p5.
- ❖ **DUPIN H. (1992).** Alimentation et nutrition humaines, Edition : Esf

### E

- ❖ **EVON P., VANDENBOSSCHE V., PONTALIER P.Y. et RIGAL L. (2010).** La technologie d'extrusion bi-vis, une solution originale et performante pour le bioraffinage du tournesol plante entière. *OCL* ; 17 (6). p405.
- ❖ **EVARD,J.,PARES ,X.,ARGENSON,C.,MORIN,O.(2007).** Procédé d'obtention et composition des huiles de tournesol, Olive et Colza.*Cah.Nutr.Diét*, 42.13-23
- ❖ **EYMARD S. (2003).** Mise en évidence et suivie de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation de chichard (*Trachurustrachus*) : Choix des procédés. Thèse de doctorat, université de Nantes, France.

### F

- ❖ **FARMANI J., HAMED M., SAFARI M. et MADADLOU A. (2007).** Trans free Iranian vanaspati through enzymatic and chemical trans esterification of triple blends of fully hydrogenated soybean, rapeseed and sunflower oils. Food Chemistry, (102), pp : 827 – 833
- ❖ **FEDALI, Y. (2013).** Contribution au management des risques dans certains secteurs d'activités en algérie –cas de l'agroalimentaire –Université El Hadj Lakhdar -BATNA .
- ❖ **FERGUENE L. (2015).** Étude de l'évolution des indices de qualité d'une huile raffinée « Elio » CEVITAL au cours du stockage. Mémoire de Master. Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, Algérie.
- ❖ **FRANKEL E.D. (2005).** Control of Oxidation. In: The Oil Press. 2ème édition: LipidOxidation. Bridgewater, UK: PJ Barnes, P.J. & Associates. pp : 470.
- ❖ **FRANKEL E.N., 2007.** Antioxidants in food and biology. Dundee : The Oily PressLTD.
- ❖ **FREDOT E. (2012).** Connaissance des aliments: base alimentaire et nutritionnelle de la diététique. Edition: Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 417 - 488.
- ❖ **FRENOT M. et VIERLING E. (2001).** Les lipides. In : Biochimie des aliments : Diététique du sujet bien portant. 2 ème édition.Doin, pp : 79 – 102.

### G

- ❖ **GARRIDO R., JUAN R. (1999).**Raffinage physique. Institute de la Grasas y Aceites CSIC.
- ❖ **GHARBY S. (2012).** CONTRIBUTION A LA VALORISATION DE L'HUILE D'ARGANE Influence de l'origine du fruit (terroir, forme) et de la méthode d'extraction sur la composition chimique, les caractéristiques organoleptiques et la stabilité de l'huile d'aragne. Thèse de doctorat, UMMTO, Algérie.
- ❖ **GHARBY S. HARHAR H. BOULBAROUD S. BOUZOUBAA Z. ELMADANI I. CHAFCHAOUNI I. CHAROUF Z. (2014).**The stability of vegetable oils (sunflower, rapeseed and palm) sold on the Moroccan market at high

temperature. Centre de recherche et formation doctorale universiapolis, Agadir, (Morocco).

- ❖ **GORNAY J. (2006).** Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques. Thèse de Doctorat spécialité : Génie des Procédés, Département de Chimie Physique des Réactions. Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Doctorale RP2E E.N.S.I.C.Nancy
- ❖ **GOTOR A. (2008).** Étude des variations des teneurs et de la variabilité des compositions en tocophérols et en phytostérols dans les akènes et l'huile de tournesol (*Helianthus annuus L.*): Institut National Polytechnique de Toulouse-Science de Agro-ressources, Université de Toulouse, France.
- ❖ **GRAILLE J. (2003).** Lipides et corps gras alimentaire. Ed Tec & Doc, Lavoisier
- ❖ **GUIRAUD J.P. (2003).** Microbiologie alimentaire. Edition : Dunod, Paris. p143.

### H

- ❖ **HELME J.P. (1984).** Influence des techniques sur la qualité des produits alimentaires dans les industries des corps gras. pp : 33 –125.
- ❖ **HIDALGO F.J., LEON M.M. et ZAMORA R. (2006).** Antioxidative activity of amino phospholipids and phospholipid/amino acid mixtures in edible oils as determined by the Rancimat method. Food Chemistry, (54), pp : 5461 – 5467.
- ❖ **HIMED L. (2011).** Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles de
- ❖ *Citrus limon* : application à la margarine. Thèse Magister en Sciences Alimentaires. Université MENTOURI – Constantine, Algérie.
- ❖ **HOCINI W. (2013).** Effet du traitement thermique sur la stabilité de deux huiles de table. Mémoire d'ingénieur. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.

### J

- ❖ **JEANTET R., BRULE G., CROGUNENNEC T. et SCHUCK P. (2006).** Science des aliments : Biochimie-Microbiologie-Procédé-Produits. Tom1. Edition : Tec & Doc, 120–Lavoisier, Paris. pp : 95
- ❖ **JUDE A. (2004).** Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : Mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants, pour quelles applications. OCL, n° 6, vol.11, pp : 414 – 418.

### K

- ❖ **KARLESKIND A. (1992).** Principaux constituants chimiques des corps gras, propriétés chimiques des corps gras. In : Manuel des corps gras Tome 1. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 95 – 358.
- ❖ **KARTIKA IA. (2005).** Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse de Doctorat de Sciences des Agroressources. L'institut national polytechnique, Faculté de Chimie Agro-Industrielle, Toulouse, p 339.
- ❖ **KOOLMAN F. et ROHM N. (1999).** Atlas de poche de biochimie. 2eme édition : Flammarion, France.
- ❖ **KOZLOWSKA M., GRUCZYNSKA E. (2018).** Comparison of the oxidative stability of soybean and sunflower oils enriched with herbal plant extracts. *Chemical Papers*, pp 2607-2615.

### L

- ❖ **LAISNEY J. (1992).** Obtention des corps gras. In : Manuel des corps gras. Volume 1. Edition: Tec & doc, Lavoisier, Paris
- ❖ **LEGER C.L. (2005).** Risques et bénéfices pour la santé des acides Trans apportés par les aliments. Rapport afssa : agence française de sécurité sanitaire des aliments. p17.
- ❖ **L'AEUBLI, M.W. and BRUTTEL, P. A. (1986).** Determination of the oxidativestability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd12-57) and the Rancimat method. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 63(6): 792–795.

### M

- ❖ **MALEWIAK M I, LEYNAUD.ROUAUDC, BERTHIER A M, et YVONNE S., (1992).**
- ❖ **MASSON O. (2002).** Biochimie : Les bases biochimiques de la diététique. Edition : Tec& Doc, Lavoisier, Paris. pp : 81-83.

- ❖ **MAURO A. (2003).** Chemical-Physical characteristics of olive oils, Technical course for Olive oil testers. Organizzazione Nazionale Assaggiatori Olio di Oliva, pp : 1 – 26.
- ❖ **MENDEZ, E., SANHUEZA, J., SPEISKY, H., and VALENZUELA, A (1996).** Validation of the Rancimat test for the assessment of the relative stability of fish oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73(8): 1033–1037.
- ❖ **MENDY François. (2016).** Un regard passionné sur les lipides et les matières grasses EDP Sciences.
- ❖ **MERRIEN A. (1992).** Tournesol. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 116-122
- ❖ **MERRIENE A., POUZET A., KROUTI M., DECHAMBRE J. et GARNON V.(2005).** Contribution à l'étude de l'effet des températures basses sur la composition en acide gras de l'huile des akènes de tournesol (oléique et classique). *OCL*. 12 (6), pp : 455 – 458.
- ❖ **MILLER K.S. (1994).** Viscosity and heat transfer coefficients for canola. pp: 461 – 472.
- ❖ **MIYASHITA K., FRANKEL EN. et NEFF WE. (1990).** Autoxidation of Polyunsaturated triacylglycerols. Synthetic triacylglycerols containing linoleate and linolenate. *Lipids*, (25), pp : 48 – 53.
- ❖ **MORIN O. et PAGES-XATART-PARES X. (2012).** Huiles et corps gras végétaux. ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *OCL*,19(2), pp : 63 – 75.
- ❖ **MOSER B.R. (2009).** Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by accelerated Methods. *J Am Oil Chem Soc.* (86), pp : 699 – 706.

### N

- ❖ **NAUDET M. (1992).** Principaux constituants chimiques des corps gras. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 65 – 90.

### O

- ❖ **ODILE MORIN ., XAVIER Pagès-Xatart-Parès (2012) .** Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel, ITERG, France

- ❖ **OLLÉ M. (2002).** Analyse des corps gras. Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes. Laboratoire interrégional de Montpellier. Techniques d'ingénieur. Traite analyse et caractérisation. pp : 2 – 15.
- ❖ **OLLIVIER D., ARTAUD J., PINATEL C., DURBEC J.P. et GUÉRÈRE M.(2003).** Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils.Characterization by chemometrics. J. Agric. Food Chemistry, (51)19, pp : 5723 –5731

### R

- ❖ **RAHMANI M, SAAD L., 1989.** Photooxydation des huiles d'olive : influence de la composition chimique. Rev Franç Corps Gras,vol. 36, p.p. 355-60.
- ❖ **RAHMANI M. (2007).** Methode d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. In : les technologies de laboratoire. N°2. pp : 18 – 21.
- ❖ **REAGIS, J, FLORENT ., JOFFRE et FINE,F. (2016).** Impact de la trituration et du raffinage sur la teneur en micronutriments des huiles végétales. ITERG, Publié par EDP sciences, France
- ❖ **RIAHI J.and MARZOUKI, B. (2000).** Effects of light on some vegetal oils quality and stability. Preliminary note. Rivista Italiana delle sostanze grasse.77
- ❖ **ROUSSEL, M. (2006).** Les miracles du soja: Manger un peu de soja tous les jours éloigne les maladies pour toujours: Alpen Editions sam.
- ❖ **ROUESSAC F. et ROUESSAC A. (2000).** Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes. Edition: Dunod. pp : 430.

### S

- ❖ **SARKAR A, GOLAY P-A, ACQUISTAPACE S, CRAFT BD.(2015).** Increasing the oxidative stability of soybean oil through fortification with antioxidants. *Int J Food Sci Tech.* pp:666–673
- ❖ **SAETTEL L. (2002).** Huile de soja. In:[WWW.prolea.com](http://WWW.prolea.com).

- ❖ **SUN YUE-E, WEI-DONG WANG, HONG-WEI CHEN, and CHAO LI. (2011).** Autoxidation of Unsaturated Lipids in Food Emulsion. College of Food Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Republic of China.

### T

- ❖ **THIS H. (2000).** Casseroles et gastronomie, Berlin, Paris.
- ❖ **THURGOOD J, WARD R, MARTINI S. (2007).** Oxidation kinetics of soybean oil/anhydrous milk fat blends : a differential scanning calorimetry study. pp:1030–1037
- ❖ **TREMOLIERE J. (1996).** Effect of long-chain 3-n fatty acid supplementation on visual acuity and growth of preterm infants with and without bronchopulmonary dysplasia. pp : 687 – 697.

### O

- ❖ **OLLÉ M. (2002).** Analyse des corps gras. Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes. Laboratoire interrégional de Montpellier. Techniques d'ingénieur. Traité analyse et caractérisation. pp : 2 – 15.

### P

- ❖ **PAGES-XATART-PARES, X. (2008).** Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales) Paris: institut national de la recherche agronomique
- ❖ **PISTOR.,(2013).** Huiles et graisses. .Huile de soja p 28-39. article
- ❖ **POUZET A.(1992).** Soja. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
- ❖ **POISSON J-P. et NARCE N. (2003).** Corps gras alimentaires : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition Tec & Doc, Lavoisier. pp : 1 - 47.
- ❖ **POKORNY J. (2003).** Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 51-74
- ❖ **PRIOR E. (2003).** Usage des corps gras alimentaires dans les différents secteurs de la technologie alimentaire. In : lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 147-179.

### V

- ❖ **VERONEZI CM, COSTA T, JORGE N.(2014).**Basil (*Ocimum basilicum* L.) as a natural antioxidant. *J Food Process Preserv.* pp: 255–261.
- ❖ **VITRAC O., TRYSTRAN G. et RAOULT-WACK A.L. (2003).** Procédé de friture et produits frits. In: Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 231-269.

### W

- ❖ **WERNER J.B, RAPHAEL B, JURG L, ALAIN E (ED),.(2010).**Science et technologie des aliments. Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés. Ed Pressepolytechniques et universitaires romandes.
- ❖ **WILKE MS, CLANDININ MT. (2005).** Influence of dietary saturated fatty acids on the regulation of plasma cholesterol concentration. *Lipids.* pp:1207–1213

### Z

- ❖ **ZAMBIAZI RC, PRZYBYLSKI R, ZAMBIAZI MW, MENDONCA CB. (2007).** Fatty acid composition of vegetable oils and fats. *B CEPPA Curitiba.* pp: 111–120.

# **Annexes**

---

Annexe 01 : Les huiles utilisées

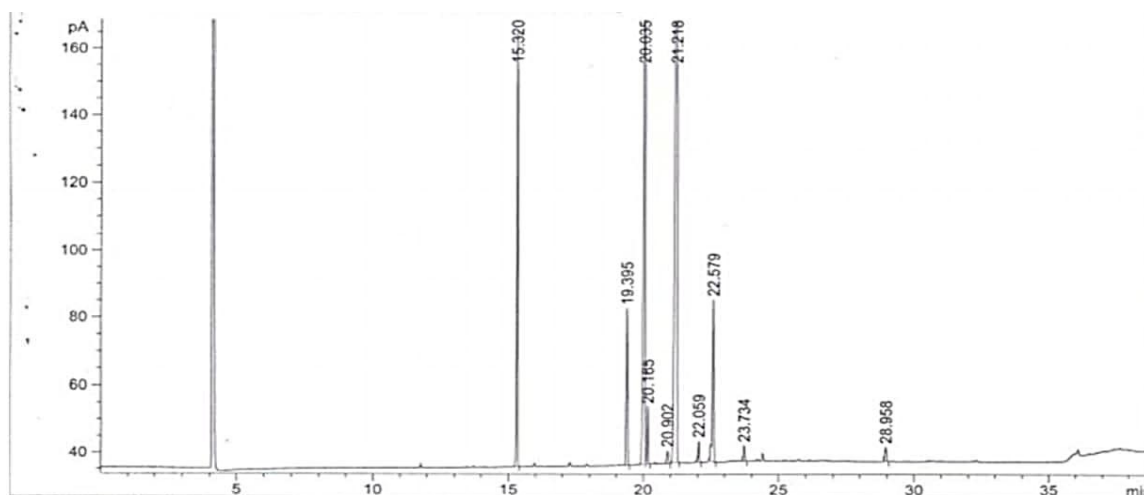


Huile 100% tournesol « Fleurial »

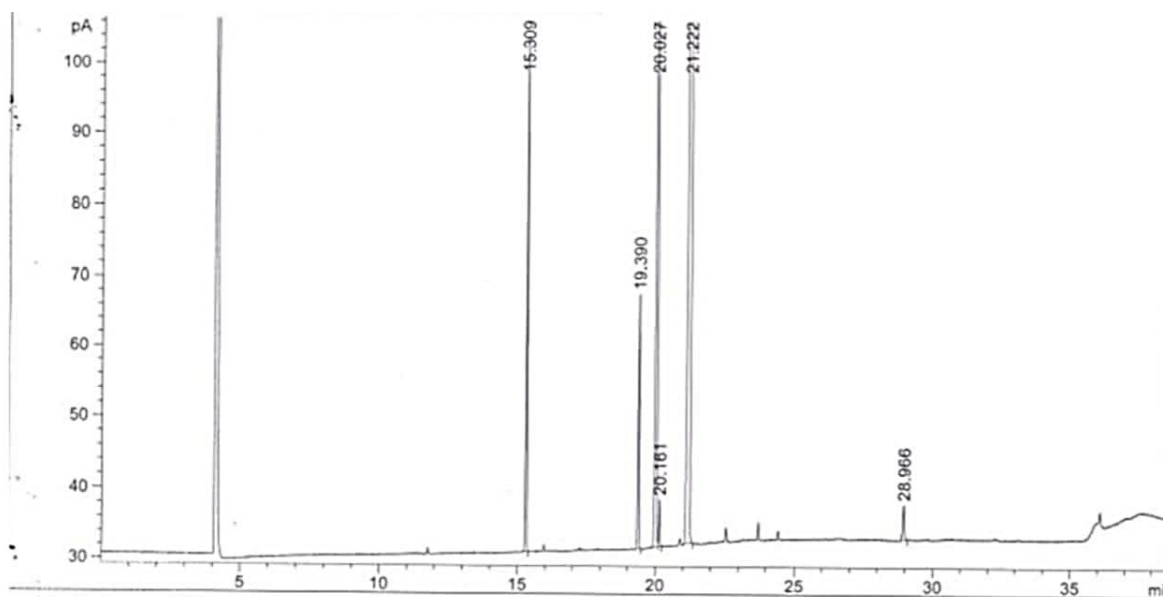


Huile 100% soja « LaBelle ».

## Annexe 02 : Chromatogrammes du profil en acide gras des huiles testées obtenus par CPG

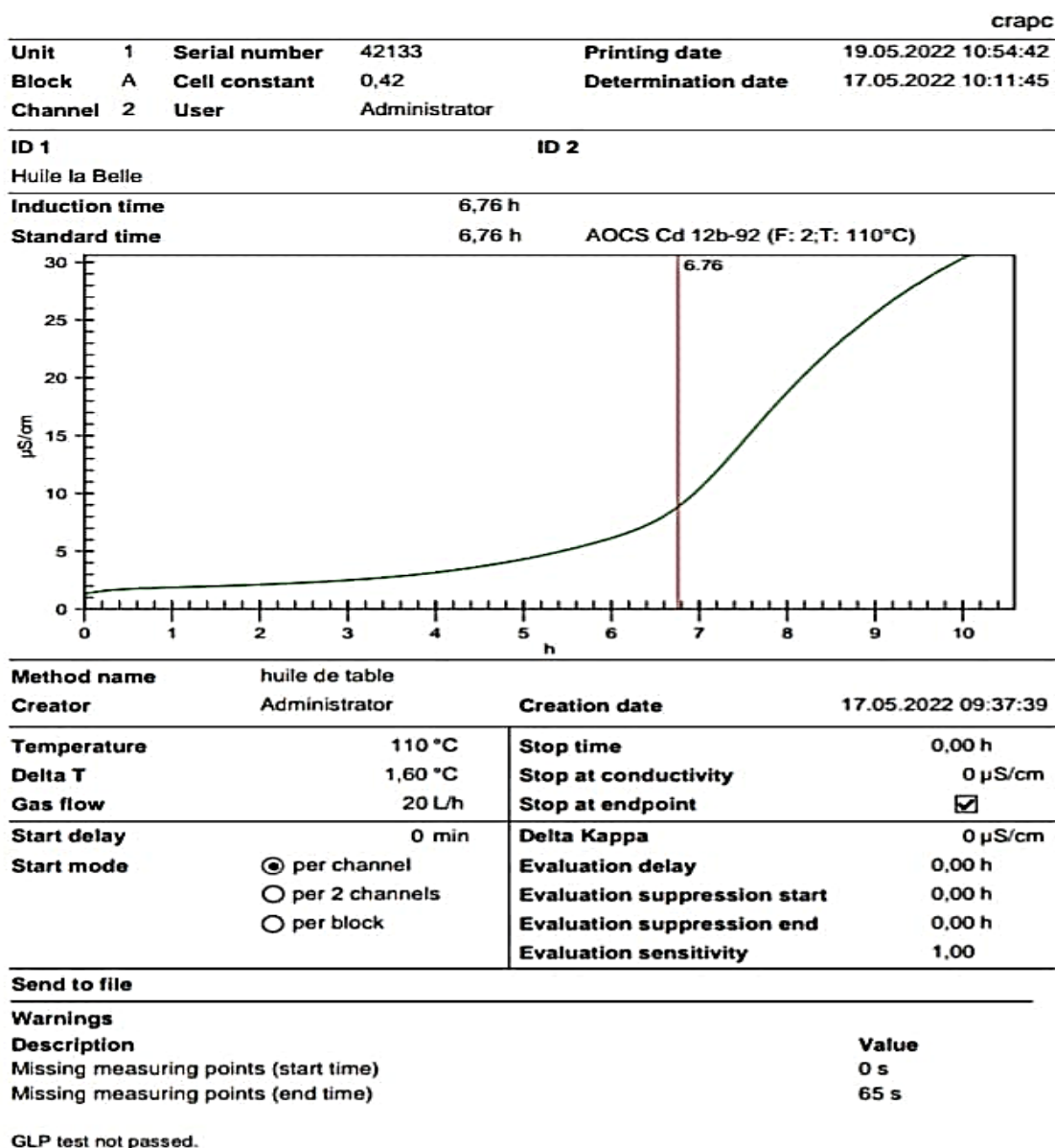


Chromatogramme GPG/FID du profil en AG de l'huile 100% soja.



Chromatogramme GPG/FID du profil en AG de l'huile 100% tournesol.

## Annexe 03 : Résultat au test rancimat des deux huile laBelle et Fleurial (CRAPC).



Metrohm 743 Rancimat

Résultat du test au rancimat de l'huile 100% soja« LaBelle »

crapc

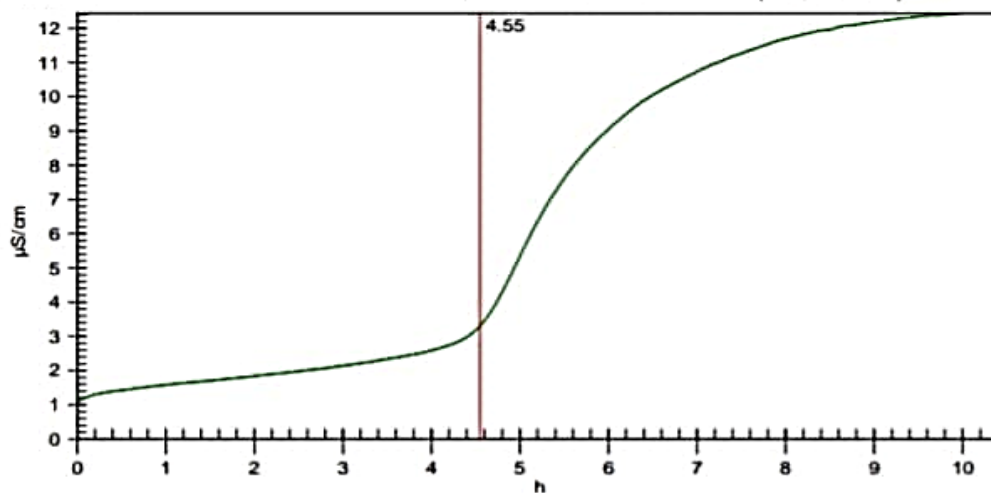
<b>Unit</b>	1	<b>Serial number</b>	42133	<b>Printing date</b>	19.05.2022 10:54:39
<b>Block</b>	A	<b>Cell constant</b>	0,35	<b>Determination date</b>	17.05.2022 10:11:29
<b>Channel</b>	1	<b>User</b>	Administrator		

ID 1 ID 2

Huile Fleurial

Induction time 4,55 h

Standard time 4,55 h AOCS Cd 12b-92 (F: 2;T: 110°C)



<b>Method name</b>	huile de table		<b>Creation date</b>	17.05.2022 09:37:39
<b>Creator</b>	Administrator			
<b>Temperature</b>	110 °C		<b>Stop time</b>	0,00 h
<b>Delta T</b>	1,60 °C		<b>Stop at conductivity</b>	0 µS/cm
<b>Gas flow</b>	20 L/h		<b>Stop at endpoint</b>	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>Start delay</b>	0 min		<b>Delta Kappa</b>	0 µS/cm
<b>Start mode</b>	<input checked="" type="radio"/> per channel <input type="radio"/> per 2 channels <input type="radio"/> per block		<b>Evaluation delay</b>	0,00 h
			<b>Evaluation suppression start</b>	0,00 h
			<b>Evaluation suppression end</b>	0,00 h
			<b>Evaluation sensitivity</b>	1,00

Send to file

## Warnings

Description	Value
Missing measuring points (start time)	0 s
Missing measuring points (end time)	81 s

GLP test not passed.

Metrohm 743 Rancimat

Résultat au test rancimat de l'huile 100% Tournesol « Fleurial »

## **Résumé**

La présente étude a été menée pour déterminer et comparer la stabilité oxydative d'une huile 100% Soja et une huile 100% tournesol. A cet effet notre choix est porté sur les deux marques d'huile les plus utilisées et disponibles sur le marché algérien : LaBelle produite par la spa C. O.G.B et Fleurial produite par la spa CeVital. La stabilité oxydative a été déterminée par la détermination du profil en acide gras des deux huiles par chromatographie en phase gazeuse et au moyen d'un appareil rancimat qui a été réglé à une température de 110°C et un flux d'air de 20L/h. Les résultats ont révélé que les huiles les plus insaturées seront les moins stables à l'oxydation, et ce d'autant plus que le nombre de doubles liaisons sur les AG est élevé. En effet l'huile de soja est plus résistante à celle de tournesol.

**Mots clefs :** Stabilité oxydative, huile de soja, huile de tournesol, rancimat, CPG.

---

## **Abstaract**

The present study was conducted to determine and compare the oxidative stability of a 100% Soya oil and a 100% sunflower oil. For this purpose, we chose the two most widely used brands of oil available on the Algerian market: LaBelle produced by C.O.G.B spa and Fleurial produced by CeVital spa. The oxidative stability was determined by determining the fatty acid profile of the two oils by gas chromatography using a rancimat apparatus which was set at a temperature of 110oC and an air flow of 20L/h. The results revealed that the most unsaturated oils will be the least stable to oxidation, especially as the number of double bonds on the GAs is high. Indeed, soybean oil is more resistant than sunflower oil.

**Keys word:** oxidative stability, soybean oil, sunflower oil, rancimat, gas chromatography.